

Röntgenographische Untersuchung der Kristallstrukturen von Magnetkies, Breithauptit, Pentlandit, Millerit und verwandten Verbindungen.

Von

NILS ALSÉN.

(Hierzu Tafel 1—4.)

INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
Einleitung	19
Apparatur	23
Material	23
Magnetkies	26
Breithauptit	39
Rotnickelkies	45
Künstlich dargestellte Verbindungen mit derselben Struktur wie Magnetkies	47
Gültigkeitsbereich der Kristallstruktur Typus Rotnickelkies	53
Pentlandit	54
Millerit	62
Zusammenfassung	71

Einleitung.

Als Verf. sich vor ein paar Jahren auf Veranlassung von Dr. G. AMIXOFF zu der vorliegenden Untersuchung entschloss, bezweckte er mit derselben, zwei Probleme auf röntgenographischem Wege zu lösen. Das eine war die alte Frage von dem Schwefelüberschuss des Magnetkieses über die Formel FeS hinaus, das zweite betraf den gegenseitigen Zusammenhang zwischen den NiS-Mineralien Millerit und Beyrichit und deren Relation zum Magnetkies, der ja oft mehrere Prozent Nickel enthält.

Die älteste quantitative Analyse von Magnetkies aus dem Jahre 1804 ergab als Resultat die Formel FeS exakt, aber es dauerte nicht viele Jahre, bis der Schwefelüberschuss konstatiert wurde, und seitdem ist das Magnetkiesproblem dauernd aktuell gewesen. Hier sollen nicht die vielen Formelvorschläge referiert werden, nur als Kuriosum sei folgendes aus einer Abhandlung von BERZELIUS¹ angeführt. »Wenn man bei Bereitung von Schwefeleisen das Eisen im Überschusse zusetzt, wird während des Schmelzens ein Anteil metallisches Eisens in dem Schwefeleisen aufgelöst, und diese Auflösung kann eben solche unmerkliche Abstufungen haben, wie z. B. die Auflösung eines Salzes in Wasser.»

Nicht einmal der Fund BREZINAS² in einem Drusenraume eines sonst compacten Meteoreisens von einem Troilitkristall, der Formengleichheit mit Magnetkies zeigte, konnte eine einstimmige Meinung in dieser Frage hervorbringen.

Auch in den letzten Jahrzehnten wurde die Diskussion fortgeführt. So haben die Amerikaner ALLEN, CRENSHAW und J. JOHNSON in einem Aufsatz »On the mineral sulphides of iron»³ konstatiert, dass die wechselnde Zusammensetzung synthetisch dargestellter Magnetkiese von der Temperatur und dem Druck des Schwefeldampfes abhängig ist, in welchem sie erhitzt worden sind. Die Verff. kommen zu dem Resultat, dass, da das spez. Gewicht sich mit dem Schwefelgehalt kontinuierlich verändert, Magnetkies eine feste Lösung von Schwefel in FeS , und Troilit nur das Schlussglied der Magnetkiesserie ist. Gegen diese Auffassung hat ein anderer Amerikaner, EAKLE,⁴ bestimmten Einspruch erhoben in einem Werk über tellurisches Troilit aus Del Norte County, California. E. konstatiert, dass Troilit sich in drei Hinsichten von Magnetkies unterscheidet:

- a) es hat eine etwas andere Farbe,
- b) ist nicht magnetisch und
- c) ist leicht löslich in verdünnter Schwefelsäure.

EAKLE meint, dass die Unterschiede zwischen den beiden Mineralien so wesentlich sind, dass der winzige Zuschuss von S in fester Lösung zu FeS die spezifischen Eigenschaften des Magnetkieses nicht erklären kann.

Statt dessen wirft E. die Vermutung auf, der Magnetkies bilde eine feste Lösung von FeS in Fe_3S_4 ; die letztere hypothetische

¹ Ostwalds Klassiker 35, 34.

² Sitzb. Ak. Wien 1881, 83, 473.

³ Am. Journal of Science. XXXIII, 1912, 169.

⁴ The Am. Mineralogist 1922, 7, 77.

Verbindung sollte auf Grund ihrer Ähnlichkeit mit Fe_3O_4 magnetisch sein.

Die seitherigen Resultate der vorliegenden Untersuchung scheinen die Auffassung von ALLEN, CRENSHAW und J. JOHNSON zu bestätigen.

Dass die beiden NiS-Mineralien, Millerit und Beyrichit, trotz vollständiger kristallographischer Übereinstimmung, verschiedene Mineralien sind, scheint recht unwahrscheinlich, wenn auch Farbe und spez. Gewicht etwas verschieden sind. Es schien daher von einem gewissen Interesse, sie einer röntgenographischen Untersuchung zu unterziehen, bei welcher ein eventueller Unterschied zwischen denselben natürlich verschiedene Röntgenogramme veranlassen würde. Bei dieser Untersuchung hat das eine als Beyrichit etikettierte Material mit dem Millerit identische Photographie gegeben. Aus dem anderen wurde ein nicht hexagonales Lauephotogramm erhalten und deswegen wurde eine qualitative Analyse der betreffenden Substanz vorgenommen. Hierbei stellte sich heraus, dass sie weder Nickel noch Schwefel wohl aber Phosphor und Eisen enthielt.

Trotz energischer Versuche, wobei Prof. BELOWSKI in Berlin keine Mühe gescheut hat, mir behilflich zu sein, ist es bisher nicht gelungen, auch nur das geringste Quantum von den Beyrichitoriginalen zu erhalten. Unter solchen Umständen wäre es zu früh, das Beyrichit definitiv als selbständiges Mineral auszusondern, wenn auch vieles dafür spricht. Für Millerit ist indessen eine wahrscheinliche Kristallstruktur hergeleitet worden.

Die Magnetkiese weisen häufig grossen Nickelgehalt auf, ohne dass die Kristallstruktur sich ändert. Es schien Verf. darum von grossem Interesse zu sehen, ob der Fe-Gehalt bis zu null vermindert werden konnte. Verf. hat darum von NiS, das durch Synthese dargestellt ist, Pulverphotogramme aufgenommen und völlige Analogie mit denen des Magnetkieses konstatieren können. Verf. hat auch gefunden, dass sowohl FeS als auch NiS sich in gleicher Weise darstellen lassen, nämlich durch Erhitzung in Schwefelwasserstoffatmosphäre von gefällttem Sulfid, was von gewissem geologischen Interesse sein dürfte.

Der bei Magnetkies und Nickelmagnetkies gefundene Strukturtyp ist derselbe, den AMINOFF¹ bei Rotnickelkies konstatiert hat. Dadurch gesellte sich zu den anderen Problemen noch dieses: welches Gültigkeitsgebiet besitzt dieser Strukturtyp? Aus diesem Grunde wurden die Verbindungen FeSe, FeTe, NiSe, NiSb und CoS

¹ Z. Krist. LVIII. 1923, 203.

untersucht, von NiSb auch das Mineral Breithauptit. Es hat sich gezeigt, dass alle bis auf FeTe, für das die Untersuchung bisher negatives Resultat gegeben hat, denselben Strukturtyp wie FeS darstellen. Nebenbei ist eine röntgenographische Untersuchung von Covellin (CuS) von Verf. angefangen und es ist schon klar, dass Covellin eine andere Kristallstruktur als Magnetkies haben muss.

Schliesslich schien es angezeigt, die Kristallstruktur des Pentlandits (Fe, Ni)S klarzustellen, die von GROTH¹ als ein Beweis für das Vorhandensein kubischer Modifikationen von sowohl NiS als auch FeS angesehen wird. Doch stellt auch G. die Möglichkeit in Frage, dass Pentlandit eine wirkliche chemische Verbindung ist. Die Untersuchung des Verf. hat dies als sicher nachgewiesen, indem die Photogramme von P. offenbar nur einer einzigen Verbindung angehören.

Das Untersuchungsmaterial von natürlichen Kristallen wurde in erster Linie von dem mineralogischen Institut der Stockholmer Hochschule durch prof. P. QUENSEL zur Verfügung gestellt, weiter von der mineralogischen Abteilung des Reichsmuseums durch Prof. G. AMINOFF und Dr N. ZENZÉN, vom Metallographischen Institut durch Prof. C. BENDICKS und endlich von der Technischen Hochschule in Trondhjem durch Prof. J. H. L. VOGT. Den genannten Herren möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen.

Den grössten Dank schulde ich meinem Lehrer in der Röntgenkristallographie, Prof. G. AMINOFF, der mich in diesen neuen Wissenschaftszweig einführte. Ausserdem danke ich ihm für die Beihilfe, die er mir seither mit nie versagender Bereitwilligkeit im Verlauf der Arbeit gewährt hat. Auch dem Direktor des mineralogischen Instituts Prof. P. QUENSEL, der mir stets das lebhafteste Entgegenkommen gezeigt, und meine Arbeit auf verschiedene Art gefördert hat, bin ich zu grösstem Dank verpflichtet. Den Kollegen im Röntgeninstitut A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN möchte ich vor allem danken für die weitherzige Bereitwilligkeit, mich die von ihnen konstruierte Apparate benutzen zu lassen, was mir meine Arbeit im höchsten Grade erleichtert hat.

Für pekuniäre Unterstützung möchte ich der Königl. Akademie der Wissenschaften, die mir im vorigen Jahre ihr Beskowsches Stipendium zuerteilte, meine Dankbarkeit bezeugen.

¹ Chemische Krystallographie I, 138

Apparatur.

Die Stockholmer Hochschule verfügt über Röntgenapparaturen zur Aufnahme von Lauephotogrammen und Pulver- und Drehphotogrammen.¹ In ersterem wird die »weisse« Strahlung von einem Lilienfeldrohr mit ungefähr 80 Kilovolt Spannung und 8 Milliampère Stromstärke erhalten. Die monochromatische Strahlung wird von einer Fe-Antikathode in einem Siegbanschen Metallrohr mit ungefähr 50 Kilovolt Spannung und 10 Milliampère Stromstärke geliefert.

Bei der Aufnahme von Pulverphotogrammen, die in der Regel 5 bis 6 Stunden exponiert worden sind, wurden Cameren mit 55 mm Durchmesser angewendet. Für die Drehcamera ist der Durchmesser 63 mm. Sowohl die letztere als auch Präzisionscameren verschiedener Art sind von PHRAGMÉN und WESTGREN² konstruiert. Die neuesten sind nach dem von H. BOHLIN³ angegebenen Prinzip gebaut, und Filme werden anstatt Platten angewendet. Sie sind kalibriert worden mit Photogrammen teils von Kochsalz und teils von einem kubischen Eisen-Wolfram-Carbid, das ein besonders linienreiches Photogramm ergibt, das sich daher besonders gut zum Aufzeichnen der Kalibrierungskurve eignet.

Material.

FeS. a) *Magnetkies*: Kongsberg (Kristalle, hexagonale Tafeln), Adolfsgrube, Sudbury, Smörvik, Gjerrestad und Freiberg (derbe Masse).

Analysen von den drei ersteren sind in HINTZES Handbuch aufgenommen, der letztgenannte enthält nach Analyse von G. LINDSTRÖM 60.18 % Fe, 38.88 % S, SiO₂ 0.57, CaCO₃ 0.30, Summa 99.93.

b) *Troilit*:

α) meteorischer: Gibeon, San Angelo, Mount Stirling, Augustinowka und Seeläsgen. Analyse von letzterem ist in HINTZES Handbuch zu finden. Von grossem Interesse ist der Gibeon-Troilit, dessen Photogramm von denjenigen aller anderen, besonders wegen der abnormen Breite der Linien, verschieden ist (Tafel 4

¹ G. F. F. Bd. 40, 861 und Bd 44, 197.

² Jernk. annaler 1923, 449 und 459.

³ Annalen der Physik 61, 1920, 421.

Fig. 3). Der Bau des Eisens in diesem Meteoriten scheint auch eigentümlicher Art zu sein, wie RINNE¹ gezeigt hat.

β) tellurischer: aus Del Norte County, California. Analyse von EAKLE:² Fe 62.7 %, S 35.4 %, Summa 98.1 %.

c) *Künstliche Produkte.*

α) mit Schwefelüberschuss.

Diese sind nach drei Methoden dargestellt worden:

- 1) Synthese aus Eisen- und Schwefelpulver mit grossem Überschuss an Schwefel.
- 2) Glühen von gefälltem Sulfid in Schwefelwasserstoffatmosphäre. Hierbei beobachtet man, dass wenn die Temperatur verhältnismässig niedrig gehalten wird, das Produkt FeS₂ gebildet wird, das Photogramme ergibt, die identisch mit denjenigen des Pyrits sind.

Die Analyse von einem mit FeS₂ vermengten Produkt ergab Fe 56.5 %.

Anm. Die Pulverphotogramme zeigen, dass der Kristallaufbau des gefällten Sulfids vor der Glühung ein ganz anderer als nach derselben ist. Wahrscheinlich erhält man bei der Fällung ein Hydrat von FeS. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man eine innige Mischung von Fe- und S-Pulver mit etwas Wasser vermennt.

- 3) Glühen von pulverisiertem Pyrit in Schwefelwasserstoffatmosphäre.

β) mit Eisenüberschuss.

- 1) Dieses Produkt ist durch Synthese aus Eisen- und Schwefelpulver mit variierendem Überschuss des ersteren dargestellt worden. Einige der erhaltenen Produkte sind zur Homogenisierung in einem elektrischen Kohlenrohrföfen geschmolzen worden. Eine Schmelze, von welcher nach Erstarrung ein Photogramm aufgenommen wurde (Tab. 3), hat einen Fe-Gehalt von 65.2 %. LOEBE und BECKER³ haben gezeigt, dass drei Phasen in solchen erstarrten Schmelzen sich vorfinden, nämlich Fe, FeS und ausserdem eine sauerstoffhaltige Phase.

¹ Neues Jahrb. für Min. etc. 1910, 1, 115.

² Op. cit.

³ Z. anorg. Chemie 1912, 76, 264, Taf. 22 und 23.

Die Pulverphotogramme offenbaren ausser FeS auch Fe und noch eine unbekannte Phase durch gewisse Linien, die sich auch bisweilen dem Aussehen nach — sie sind nämlich punktiert — von den übrigen Linien unterscheiden. Bei grossem Überschuss an Schwefel braucht man eine derartige Verunreinigung nicht zu befürchten, und Extralinien kommen auf ihren Photogrammen auch nicht vor.

- 2) Wenn man Pyrit in Wasserstoffgas glüht, entsteht eine Substanz, die mit den vorigen im ganzen identische Photogramme ergibt.

NiS. a) *Millerit* von Wissen a. d. Sieg und Müsen, letzteres etikettiert als *Beyrichit*. Nadeln, bis haarfeine Kristalle.

b) *Künstliche Produkte*.

- 1) Synthese aus Nickel- und Schwefelpulver mit Überschuss von Schwefel.
- 2) Glühen in H_2S -Atmosphäre von
gefälltem Sulfid [39.6 % S].
Millerit [34.5 % S],
 $Ni_3 S_2$ [37.4 % S].

Anm. Der Bau des gefällten Sulfids ist vor der Glühung sowohl von dem des Millerits als auch von dem des Magnetkieses ganz verschieden, wie es durch Vergleich der Pulverphotogramme hervorgeht.

$Ni_3 S_2$, durch Schmelzung in Kohlenrohröfen von synthetischem NiS dargestellt. S-Gehalt = 26.4 %.

$CoS = NiS$ b) β) 1).

(Ni, Fe)S. a) *Pentlandit*.

α) Mineral aus Sudbury und Bayern. Analysen siehe HINTZES Handbuch.

β) *Künstliche Produkte*.

- 1) Synthese aus 4.2 gr. Ni, 4.2 Fe und 5.6 S. Das erhaltene Produkt wurde in einem Kohlenrohröfen geschmolzen, Temp. ca 1,300° C. Analyse: S 34.0 %, Ni 32.9 %, Fe 33.8 %.
- 2) Synthese von 5.6 gr. Ni, 2.8 Fe und 5.3 S. Weiter = α .

b) *Mischkristall*, erhalten durch Glühen in H_2S -Atmosphäre vom

α) Sulfid, das aus einer Mischung von äquivalenten

Mengen FeSO_4 und NiSO_4 mit Schwefelammonium gefällt war. Analyse: S 38.4 %, Ni 32.8 %, Fe (Diff.) 28.7 %.

β) Pentlandit von a) β) 1). Analyse: S 37.8 %, Fe 33.9, Ni (Diff.) 28.3 %.

(Fe, Co)S, analog mit dem Vorhergehenden b) α) dargestellt.

FeSe. 1) durch Synthese aus Fe und Se-Pulver mit Überschuss des letzteren erhalten [35.0 % Fe].

2) durch Glühen von a) in Wasserstoffatmosphäre [39.4 % Fe].

Fe(S, Se), durch Synthese mit geringem Eisenunterschuss dargestellt, danach in Wasserstoffatmosphäre geglüht. Analyse: Fe 49.8 %, S 12.0 %, Se (Diff.) 38.2 %.

NiSe, analog mit FeSe b) dargestellt.

NiSb. a) *Breithauptit* aus Andreasberg, hexagonale Tafeln, die in Calcit sitzen. Analyse siehe HINTZES Handbuch.

b) *Künstliches Produkt*, durch Synthese in Wasserstoffatmosphäre aus Ni- und Sb-Pulver dargestellt.

CuS. a) *Covellin* aus Alghero, Sardinien; derbe Masse mit dünnen, hexagonal ausgebildeten Tafeln.

b) *Gefälltes Sulfid*, in H_2S -Atmosphäre schwach geglüht.

Magnetkies.

Drehphotogramme. Von einem kleinen Kristall von Kongsberg, der ausser der Basis ein Prisma zeigt, sind drei Arten von Drehphotogrammen aufgenommen worden, nämlich mit der Drehungsachse

a) senkrecht zur Basis (Tafel 1). Dies gibt den Identitätsabstand in der Richtung der c-Achse = 5.72 Å. E.

b) parallel mit der Basiskante. Hieraus erhält man den Identitätsabstand in dieser Richtung = 3.48 Å. E., und endlich

c) parallel mit der kürzeren Basisdiagonale, woraus der Identitätsabstand in der Richtung derselben = 6.06 Å. E. erhalten wird. Dies ist = $3.49 \cdot \sqrt{3}$.

So ist nach diesem Befunde, wenn man die Achsen des Elementarparallelepipeds zu Grunde legt, das obengenannte Prisma ($10\bar{1}0$). Aus den c- und a-Werten wird das Achsenverhältnis zu 1,64 berechnet. Der von SELIGMANN¹ durch genaue Kristallmessungen erhaltene Wert ist 1.650. Dieses Resultat wird von BUSZ² bestätigt,

¹ Z. Kryst. 1886, 11.

² Neues Jahrbuch für Min. etc. 1895, 1, 124.

der gleichzeitig bemerkt, dass die Messungen von Rose sehr variieren und das von ihm berechnete Achsenverhältnis 1.740 zu hoch ist.

Tab. 1 enthält die aus den Drehphotogrammen abgeleiteten $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$.

Tab. 1. Drehphotogramm von Magnetkies.

	Drehachse einer Basis- kante			Drehachse einer Basis- diagonal			Drehachse senkrecht zur Basis		
	Indices, der dritte ist fortgelassen	Schwär- zung	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	Indices	Schwär- zung	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	Indices	Schwär- zung	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$
0-Schicht	001	schw	0.030	001	schw	0.026	β 100	schw	0.091
	100	st	0.103	100	m	0.107	100	m	0.110
	101	m	0.133	β 110	schw	0.252	β 110	schw	0.268
	102	m	0.227	110	st	0.309	110	st	0.325
	β 201, 103	schw +	0.382	β 201, 103	schw	0.369	200	schw	0.434
	201	st	0.467	201	st	0.448	210	schw	0.742
	202	schw +	0.547	211	st	0.763	β 300	schw	0.781
	104	schw	0.572				300	st	0.941
	203	schw	0.683						
	105	schw	0.830						
	300	st	0.953						
1-Schicht	100	m	0.117	100	m	0.107	101	st	0.140
	101	schw	0.147	101	m	0.130	201	m	0.457
	102	st	0.225	102	m	0.217	211	st	0.773
	110	st	0.320	103	m	0.364			
	103	schw	0.382	104	m —	0.563			
	104	schw	0.575	211, 114	m +	0.766			
				105	m	0.814			
				212	m +	0.845			
2-Schicht							102	st	0.229
							202	m	0.549
								st	0.862

Wenn auch die Werte nicht so genau sind, so sind sie doch von grosser Bedeutung bei Indizierung der Pulverphotogramme. Eine Anomalie liegt bei den Drehphotogrammen vor, indem der Reflex von 0001 da vorkommt, aber nicht in den Pulverphotogrammen.

Lauephotogramm. Nach vielen vergeblichen Versuchen mit der Strahlenrichtung senkrecht zur Basis erhielt Verf. ein Photogramm von einem sehr kleinen Kongsbergskristall, das sich als einheitlich erwies. Eine Kopie desselben ist in Tafel 2 beigelegt. Es besitzt volle hexagonale Symmetrie. Von dem Lauephotogramm ist eine gnomonische Projektion (Fig. 1) ausgeführt. Aus der Projektion wird das Achsenverhältnis = 1.69 gemessen.

Da der Abstand vom Zentralfleck bis zum nächsten Reflexpunkt

0.85 cm und der Abstand Kristall-Platte 3.26 cm beträgt, wird der kleinste Glanzwinkel $\frac{\theta}{2} = 7,3$. Hieraus $c \sim 5.6 \text{ Å. E.}$, wenn $\lambda_{\min} = 0.18 \text{ Å. E.}$ gesetzt wird.

Der hier erhaltene approximative Wert für c stimmt so genau, wie man zu erwarten berechtigt ist, mit dem aus dem Drehphotogramm erhaltenen überein.

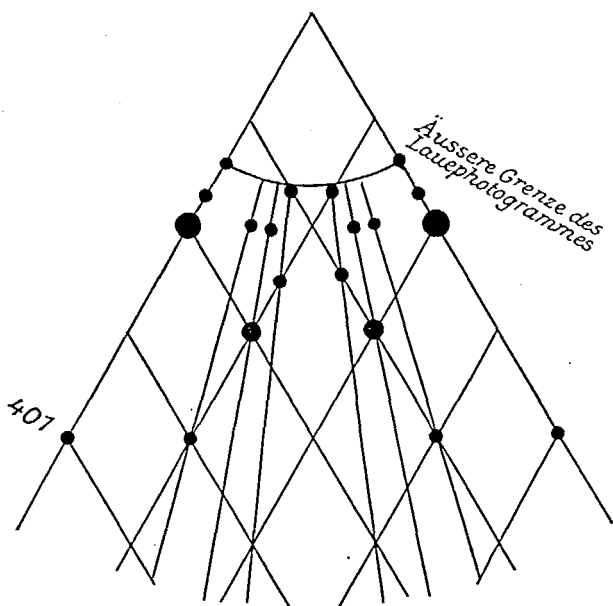


Fig. 1. Gnom. Proj. von Magnetkies nach Basis ($r = 1 \text{ cm.}$).

Pulverphotogramme. Pulverphotogramme sind von sowohl verschiedenen Magnetkiesen und künstlichen Produkten als auch von Troiliten, und zwar teils siderischen und teils einem tellurischen (California), aufgenommen worden (Tab. 2 und 3). Alle haben im grossen ganzen gleiche Photogramme ergeben.

Aus den Tabellen über die Pulverphotogramme und aus Tafel 4 geht indessen hervor, dass eine Verschiebung gewisser Linien der Photogramme mit erhöhtem Fe-Gehalt stattfindet. Am stärksten treten die Abweichungen bei gewissen Linien hervor, nämlich bei denjenigen, welche Flächen mit hohem letzten Index entsprechen. So zum Beispiel gibt die Fläche 105^2 bei den Magnetkiesen

¹ NIGGLI: Geom. Krist. des Diskontinuums 512.

² Im folgenden wird der dritte hexagonale Index weggelassen.

Tab. 2. Pulverphotogramme von FeS mit Schwefelüberschuss.

Indices	Magnetkies: Kristalle aus Kongsberg		Künstliches FeS, durch						
			Synthese mit Schwefelüber- schuss	Glühen in H ₂ S-Atmosphäre von					
				gefälltem Sulfid		Pyrit aus Kleva			
	Schwär- zung	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gem.	Schwär- zung	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gem.	Schwär- zung	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gem.	Schwär- zung	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gemes- sen berech- net ¹	
β 100							schw —	0.085	0.087
100	schw	0.102	m	0.106	m —	0.105	m	0.103	0.106
β 101							schw	0.108	0.111
101	m	0.133	m	0.136	m	0.135	st	0.133	0.135
β 102	schw	0.181	schw	0.185	schw +	0.182	m	0.179	0.183
102	st	0.221	st	0.224	st +	0.223	st +	0.221	0.221
β 110	schw	0.268	schw	0.264	schw	0.264	schw +	0.261	0.262
β 103	schw	0.301					schw —	0.301	0.302
110	m	0.317	st	0.322	st	0.321	st	0.317	0.318
103	schw	0.365	schw	0.369	schw	0.369	m —	0.367	0.366
200			schw —	0.432			schw	0.423	0.424
β 202									0.445
201	} schw	0.451	} m —	0.461	} schw	0.464	schw +	0.452	0.453
004							schw +	0.464	0.462
202	m	0.539	st	0.546	m —	0.545	st	0.540	0.540
104	schw	0.563	schw —	0.572	schw	0.568	schw	0.569	0.568
β 211			} schw —	0.645	} schw —	0.644	} schw	0.642	0.636
β 114								0.643	0.643
203	schw	0.683	schw	0.689	schw	0.684	schw +	0.682	0.684
β 212			schw —	0.710	schw —	0.707	schw	0.702	0.707
210							schw	0.744	0.742
211	} m	0.772	} st	0.782	} st +	0.778	} st	0.771	0.771
114								0.778	0.780
β 300									0.787
105			schw	0.831	schw	0.825	schw	0.829	0.828
212	m	0.854	st	0.860	st	0.855	st	0.857	0.858
204							schw —	0.87	0.886
300			m	0.951	schw +	0.951	st	0.949	0.954

¹ Aus folgender Formel:

$$\text{Fe}_{K\alpha}: \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0.1060 (h^2 + hk + k^2) + 0.0289 l^2$$

$$\text{Fe}_{K\beta}: \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0.0374 (h^2 + hk + k^2) + 0.0238 l^2$$

und den synthetischen Produkten mit Schwefelüberschuss $\sin^2 \frac{\vartheta}{2} =$ ungefähr 0.825, dagegen erhält man für die Troiliten und die synthetischen Produkte mit Fe-Überschuss einen bedeutend niedrigeren Wert (etwa 0.795). Sehr deutlich tritt dies auch auf Tafel 4 hervor, wo der Reflex von 102 merklich verschoben ist. Flächen

Tab. 3. Pulverphotogramm von FeS mit Eisenüberschuss.

Indices	FeS, durch Glühen in Wasserstoff von Pyrit aus Kleva erhalten		Troilit Gibcon		Tellurischer Troilit, California		Synthetischer FeS mit Fe-Überschuss in Vacuum geschmolzen		
	Schwärzung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	Schwärzung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	Schwärzung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	Schwärzung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	
								gem.	ber. ¹
β 100					schw —	0.086	schw —	0.086	0.087
100	m	0.104	m	0.103	m	0.104	m	0.107	0.106
?					schw	0.117	schw —	0.122	
101	m	0.132	m +	0.132	m	0.133	m	0.134	0.133
?	schw	0.148	schw —	0.142	m + ²	0.147	m —	0.149	
β 102	schw +	0.176	schw	0.176	m —	0.176	m	0.179	0.179
?	schw	0.203					schw	0.206	
102	st +	0.214	st	0.217	st +	0.215	st	0.216	0.217
?	schw —	0.225							
β 110	schw +	0.252	schw	0.258	schw	0.253	m	0.258	0.261
β 103	schw	0.286					schw —	0.295	0.293
110	st	0.317	st —	0.318	m	0.319	st	0.318	0.317
103	m	0.351	schw	0.358	schw +	0.351	m	0.360	0.356
?	schw	0.360			schw +	0.360			
200	schw —	0.421			m	0.427	schw	0.432	0.422
004	schw +	0.439			schw —	0.435		0.445	0.445
201	schw	0.451	schw	0.452	schw	0.450	schw	0.452	0.450
202	m	0.532	m	0.536	m —	0.532	st —	0.537	0.533
104	schw —	0.548							0.550
?	schw —	0.570;			schw +	0.572	schw	0.577	
	schw —	0.583							
β 211	m	0.630	schw —	0.630	schw —	0.642	schw	0.633	0.632
β 114					schw	0.627			
203					schw +	0.674			
β 212	schw	0.700	schw —	0.675	schw —	0.695	schw —	0.699	0.701
210					schw +	0.731			
211					schw	0.768			
114	st	0.755	m	0.769	m	0.753	m	0.759	0.761
105	m	0.794			m	0.787	m	0.792	0.801
212	st	0.848			m	0.850	m	0.853	0.850
β 106	m	0.897			schw	0.897	schw	0.895	0.911
300	m	0.950			schw +	0.947	schw	0.950	0.950

¹ Formelkonstanten: $\text{Fe}\kappa\alpha \begin{cases} 0.1056 \\ 0.0278 \end{cases}$ $\text{Fe}\kappa\beta \begin{cases} 0.0870 \\ 0.0229 \end{cases}$

² In einem anderen Photogramm von tellurischem Troilit ist dieser Reflex schwach —.

mit letztem Index = 0 zeigen dagegen keine Verschiebung. So gibt $110 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ ungefähr 0.320 bei allen Photogrammen und $300 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ ungefähr 0.950.

Die quadratische Formel für Magnetkies und andere Fe S-Produkte mit Schwefelüberschuss wird: $\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.1060 (H^2 + HJ + J^2) +$

+ 0.0289 L^2 , wo $0.1060 = \frac{l^2}{3a^2}$ und $0.0289 = \frac{l^2}{4c^2}$ ist. Hieraus erhält man $a = 3.43^*$ und $c = 5.68$ und also $\frac{c}{a} = 1.66$. Die übrigen Fe S-Photogramme ergeben niedrigere Formelkonstanten, nämlich 0.1056, bezw. 0.0278. Aus den letzteren werden $a = 3.43$ und $c = 5.79$ und demnach $\frac{c}{a} = 1.69$ abgeleitet.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass mit zunehmendem Fe-Gehalt die grössere Formelkonstante 0.106 sich nahezu unverändert erhält, woraus folgt, dass der Identitätsabstand a konstant ist; die zweite Formelkonstante dagegen nimmt ab, was bedingt, dass c zunimmt. Der grössere Raum wird in erster Linie durch eine Vergrösserung des Gitters in der Richtung der c -Achse gewonnen, was eine Steigerung des Achsenverhältnisses $c:a$ von 1.66 auf 1.69 bedingt.

Substitution oder Addition der Schwefelatome. Der Schwefelüberschuss des Magnetitkieses kann entweder durch eine Substitution von Fe-gegen S-Atome, oder durch die Eindringung von Schwefelatomen in die Zwischenräume des Gitters entstehen. Wenn auch die spez. Gewichtsbestimmungen von Magnetkies und Troilit grosse Fehler aufweisen, scheint es doch offenbar, dass das spez. Gewicht des Troilits grösser als das des Magnetkieses ist. Da nebenbei die c -Achse bei grösserem Schwefelgehalt abnimmt, während die a -Achse sich konstant hält, müssen die S-Atome die Fe-Atome substituieren. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die umgekehrte Substitution in eisenreichen Verbindungen vorhanden ist.

Anzahl Moleküle im Elementarparallelepiped. Das Molekulargewicht M für FeS ist = 87.9. Das Gewicht eines Atomes $H = 1.65 \cdot 10^{-24}$ gr. Das spez. Gewicht s für Troilit wird = 4.74 angenommen, was in HINTZES Handbuch als das Resultat der sichersten Bestimmung angegeben wird. N = Anzahl Mol. im Elementarparallelepiped. Das Volumen des Elementarparallelepipeds = $\frac{c \cdot a^2 \sqrt{3}}{2} = 1.65 \frac{MN}{s}$. Hieraus erhält man $N = \frac{4.74 \cdot 5.79 \cdot 3.43^2 \sqrt{3}}{2 \cdot 1.65 \cdot 87.9} = 1.93 = 2$ (approx.). Wird N exakt = 2 angenommen, so erhält man das spez. Gewicht = 4.90, was mit dem angenommenen Wert gut stimmt.

* Die Gittergrössen sind in Å. E. gemessen.

Strukturbestimmung. Eine sichere morphologische Bestimmung der Symmetrieklasse des Magnetkieses liegt nicht vor. GROTH gibt in seiner Chem. Krystallographie an, dass der Magnetkies *dihex. pyr.* (?) ist.

Da das Lauephotogramm vom Magnetkies volle hexagonale Symmetrie zeigt, kann derselbe den Symmetrieklassen D_{3h} , D_6 , C_{6v} und D_{6h} angehören.

Obwohl es nicht a priori evident ist, dass alle Atome von derselben Art gleichwertig sind, ist es doch sehr wahrscheinlich. Darum ist Verf. in der folgenden Diskussion von dieser Voraussetzung ausgegangen.

Folgende 2-zählige Lagen finden sich nach WYCKOFF¹ oder NIGGLI² in hierher-gehörigen Raumgruppen. $D_{3h}^1, D_{3h}^2, D_{3h}^3, D_{3h}^4, D_6^1, D_6^2, C_{6v}^1, C_{6v}^2, C_{6v}^3, C_{6v}^4, D_{6h}^1, D_{6h}^2, D_{6h}^3, D_{6h}^4$.

Von diesen Strukturen werden in erster Linie diejenigen verworfen, die durch Aufteilung in zwei gleiche Teilstrukturen Elementarparallelepiped mit nur halb so grossem Identitätsabstand in der Richtung der c-Achse wie dem experimentell erhaltenen ergeben. Diese sind $D_{3h}^2, C_{6v}^2, C_{6v}^3$ und $D_{6h}^2 = D_{6h}^3$ und teilweise D_{3h}^4 und C_{6v}^4 .

Alsdann erübrigen folgende Möglichkeiten, wobei Verf. beim Berechnen der Strukturaktoren die zwei ersten Koordinaten für die Fe-Atome angenommen hat.

D_{3h}^1 1) $00p, 00\bar{p}; 00q, 00\bar{q}$; der Strukturfaktor $A^2 = 4(\text{Fe} \cos 2\pi pL + S \cos 2\pi qL)^2$.

2) $00p, 00\bar{p}; \frac{2}{3} \frac{1}{3} q, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{q}$. $A^2 = 4 \left(\text{Fe}^2 \cos^2 2\pi pL + S^2 \cos^2 2\pi qL + 2\text{Fe}S \cos 2\pi pL \cos 2\pi qL \cdot \cos 2\pi \frac{2H+I}{3} \right)$.

3) $\frac{2}{3} \frac{1}{3} p, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{p}; \frac{1}{3} \frac{2}{3} q, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \bar{q}$.

Wird origo nach dem Punkt $\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0$ verlegt, so erhält man $00p, 00\bar{p}; \frac{2}{3} \frac{1}{3} q, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{q}$. Also gleich dem Vorhergehenden.

$D_{3h}^3 = D_6^1 = D_{6h}^1$ 1) = Spezialfall von C_{6v}^1 .

2) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0, \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0; 00p, 00\bar{p}$. $A^2 = 4 \left(\text{Fe}^2 \cos^2 2\pi \frac{H-I}{6} + S^2 \cos^2 2\pi pL + \right)$

¹ The analytical expression of the results of the theory of space-groups.

² Op. cit.

$$+ 2 \text{ Fe S } \cos 2\pi p L \cos 2\pi \frac{H+I}{2} \cos 2\pi \frac{H-I}{6} \Bigg).$$

$$\begin{aligned} D_{3h}^4 = D_{6h}^4 \quad 1) \quad 000, 00\frac{1}{2}; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}. \quad L \text{ ungerade: } A^2 = \\ = 4S^2 \cos^2 2\pi \left(\frac{H-I}{6} + \frac{L}{4} \right). \quad L \text{ gerade: } A^2 = 4 \left[\text{Fe}^2 + S^2 \cos^2 2\pi \frac{H-I}{6} + \right. \\ \left. + 2\text{FeS} \cos 2\pi \left(\frac{H-I}{6} + \frac{L}{4} \right) \cos 2\pi \frac{H+I}{2} \right]. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2) \quad 00\frac{1}{4}, 00\frac{3}{4}; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}. \quad L \text{ ungerade: } A^2 = 4S^2 \sin^2 2\pi \frac{H-I}{6} \\ L \text{ gerade: } A^2 = 4 \left(\text{Fe}^2 + S^2 \cos^2 2\pi \frac{H-I}{6} + 2\text{FeS} \cos 2\pi \cdot \frac{H+I}{2} \cdot \right. \\ \left. \cos 2\pi \frac{H-I}{6} \right). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 3) \quad \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}. \quad L \text{ ungerade: } A^2 = \\ = 4(\text{Fe} - S)^2 \sin^2 2\pi \frac{H-I}{6}. \quad L \text{ gerade: } A^2 = 4(\text{Fe} + S)^2 \cos^2 2\pi \frac{H-I}{6}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{6r}^1 \quad 1) \quad \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0, \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0; \frac{1}{3} \frac{2}{3} p, \frac{2}{3} \frac{1}{3} p. \quad A^2 = 4 \cos^2 2\pi \frac{H-I}{6} [\text{Fe}^2 + S^2 + \\ + 2\text{FeS} \cos 2\pi p L]. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{6r}^4 \quad 1) \quad \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}; \frac{1}{3} \frac{2}{3} p, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \left(p + \frac{1}{2} \right). \quad A^2 = 4 \cos^2 2\pi \left(\frac{H-I}{6} + \frac{L}{4} \right) \cdot \\ [\text{Fe}^2 + S^2 + 2 \text{ Fe S } \cos 2\pi p L]. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2) \quad 000, 00\frac{1}{2}; \frac{1}{3} \frac{2}{3} p, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \left(p + \frac{1}{2} \right). \quad L \text{ ungerade: } 4 S^2 \sin^2 2\pi \frac{H-I}{6}. \\ L \text{ gerade: } 4 \left[\text{Fe}^2 + S^2 \cos^2 2\pi \frac{H-I}{6} + 2 \text{ Fe S } \cos 2\pi \frac{H-I}{6} \cdot \cos 2\pi \right. \\ \left. \left(\frac{H+I}{2} + pL \right) \right]. \end{aligned}$$

Erörterung der Strukturen. Die vorstehenden Strukturen sind mit experimentellen Daten vereinbar, so lange die Intensität der Linien der Photogramme unberücksichtigt gelassen wird. Es ist indessen nur die letztgenannte Struktur, welche auch die Intensitätsverteilung auf den Filmen ausreichend erklärt. Alle übrigen Strukturen geben berechnete Intensitäten, die von den beobachteten abweichen. Dies wird im Detail in der folgenden Darlegung gezeigt.

D_{3h}^1 1) A^2 erhält den Max.-Wert für $L=0$, was nicht damit stimmt, dass die Reflexe von 100 m (mittel), 110 st. (stark), 200

schw. (schwach), 210 und 300 st. sind. Ausserdem erhält A^2 dieselben Werte für dieselben L-Werte, unabhängig von den übrigen Indices, was den Beobachtungen widerspricht. Demnach ist 001 schw (Drehfilm) oder nicht vorhanden (Debyefilm) 101 st, 111 fehlt usw. Der Raum, der jedem Atom in dieser Struktur zur Verfügung steht, ist zu klein, da alle Atome auf derselben Achse sitzen. Auch deswegen muss dieser Strukturvorschlag verworfen werden.

2) A^2 erhält für gewisse Flächen Werte, die von den Parametern unabhängig sind, wie aus dem ersten Teil der Tabelle 4 ersichtlich.

Der berechnete Ausdruck für die Intensität $\frac{fA^2}{Lo}$, wo f = Frequenz- und Lo = Lorentzfaktor ist, stimmt einigermassen mit der beobachteten Schwärzung. Aus den A^2 -Werten für 001, 111 und 301 geht hervor, dass $\cos 2\pi p$ und $\cos 2\pi q$ verschiedene Zeichen haben, aber numerisch gleich sein müssen, damit A^2 gleich 0 werden soll. In gleicher Weise geht aus den A^2 -Werten für 002, 112 und 302, welche Reflexe auf dem Film fehlen, hervor, dass $\cos 2\pi \cdot 2p$ und $\cos 2\pi \cdot 2q$ numerisch gleich gross sein müssen, aber mit verschiedenen Zeichen. Schliesslich sollen die Strukturaktoren für 003, 113 klein (0) sein, was erfordert, dass $\cos 2\pi \cdot 3p$ und $\cos 2\pi \cdot 3q$

Tab. 4.

D ¹ 2) 3h			
Indices	Schwär- zung	A^2	$\frac{fA^2}{Lo}$ für Fe = 4 S = 3
100	st	$4(Fe^2 + S^2 - FeS)$	156
110	st	$4(Fe + S)^2$	196
200	schw	$4(Fe^2 + S^2 - FeS)$	45
300	st	$4(Fe + S)^2$	65
001	0	$4(Fe \cos 2\pi p + S \cos 2\pi q)^2$	
111	0	,	
301	0	,	
101	st	$4(Fe^2 \cos^2 2\pi p + S^2 \cos^2 2\pi q - FeS \cos 2\pi p \cos 2\pi q)$	
201	schw +	,	
211	st	,	
002	0	$4(Fe \cos 2\pi \cdot 2p + S \cos 2\pi \cdot 2q)^2$	
112	0	,	
302	0	,	
102	st +	$4(Fe^2 \cos^2 2\pi \cdot 2p + S^2 \cos^2 2\pi \cdot 2q - FeS \cos 2\pi \cdot 2p \cos 2\pi 2p)$	
202	st	,	
212	st	,	
003	0	$4(Fe \cos 2\pi \cdot 3p + S \cos 2\pi \cdot 3q)^2$	
113	0	,	
004	schw +	$4(Fe \cos 2\pi \cdot 4p + S \cos 2\pi \cdot 4q)^2$	
114	st	,	

auch numerisch nahezu gleich gross sein sollen mit verschiedenen Zeichen. Aber die Struktur Faktoren für 004 und 114 dürfen nicht 0 werden.

Diese Anforderungen werden nur erfüllt, wenn $p = \frac{1}{8}$ und $q = \frac{3}{8}$

ist. Dann wird nämlich $\cos 2\pi \cdot p = \sqrt{\frac{1}{2}}$, $\cos 2\pi \cdot 2p = 0$,

$\cos 2\pi \cdot 3p = -\sqrt{\frac{1}{2}}$ und $\cos 2\pi \cdot 4p = -1$, $\cos 2\pi \cdot q = -\sqrt{\frac{1}{2}}$,

$\cos 2\pi \cdot 2q = 0$, $\cos 2\pi \cdot 3q = \sqrt{\frac{1}{2}}$ und $\cos 2\pi \cdot 4q = -1$.

Aber diese Parameter bedingen für den Reflex 102, der st + (sehr stark) ist, den Strukturfaktor 0, für 202 und 212 welche st sind, gleichfalls 0.

D_{3h}^3 2) Aus der Tabelle 5, nach dem letzten Index gruppiert, geht hervor, dass die Übereinstimmung innerhalb jeder Gruppe recht gut ist. Die Werte für A^2 in der ersten Gruppe sind unabhängig vom Parameter. Um für die Flächen in der zweiten Gruppe, denen keine Linien entsprechen, den Strukturfaktor 0 zu erhalten, ist erforderlich, dass $\cos 2\pi \cdot p$ negativ wird. Aus ähnlichen Gründen ergibt sich, dass $\cos 2\pi \cdot 2p$ und $\cos 2\pi \cdot 3p$ negativ sein müssen. Einen solchen p-Wert gibt es nicht.

Tab. 5.

D_{3h}^3 2)					
In- dices	Schwär- zung	A^2	In- dices	Schwär- zung	A^2
100	m	$(S - 2Fe)^2$	202	st	$(S - 2Fe \cos 2\pi \cdot 2p)^2$
110	st	$4(S + Fe)^2$	212	st	$(S - 2Fe \cos 2\pi \cdot 2p)^2$
200	schw	$(S - 2Fe)^2$	003	0	$4(S + Fe \cos 2\pi \cdot 3p)^2$
210	schw	$(S - 2Fe)^2$	103	m -	$(S - 2Fe \cos 2\pi \cdot 3p)^2$
300	st	$4(S + Fe)^2$	113	0	$4(S + 2Fe \cos 2\pi \cdot 3p)^2$
001	0	$4(S + Fe \cos 2\pi \cdot p)^2$	203	schw +	$(S - 2Fe \cos 2\pi \cdot 3p)^2$
101	st	$(S - 2Fe \cos 2\pi \cdot p)^2$	213	st	$(S - 2Fe \cos 2\pi \cdot 3p)^2$
111	0	$4(S + Fe \cos 2\pi \cdot p)^2$	004	schw +	$4(S + Fe \cos 2\pi \cdot 4p)^2$
201	schw +	$(S - 2Fe \cos 2\pi \cdot p)^2$	104	schw	$(S - 2Fe \cos 2\pi \cdot 4p)^2$
211	m	$(S - 2Fe \cos 2\pi \cdot p)^2$	114	st	$4(S + Fe \cos 2\pi \cdot 4p)^2$
301	0	$4(S + Fe \cos 2\pi \cdot p)^2$	005	0	$4(S + Fe \cos 2\pi \cdot 5p)^2$
002	0	$4(S + Fe \cos 2\pi \cdot 2p)^2$	105	schw	$(S - 2Fe \cos 2\pi \cdot 5p)^2$
102	st +	$(S - 2Fe \cos 2\pi \cdot 2p)$			
112	0	$4(S + Fe \cos 2\pi \cdot 2p)^2$			

Mit Rücksicht auf den Atomrauminhalt wäre es am natürlichsten, dass $p = \frac{1}{4}$ wäre, denn dann würde ein Fe-Atom auf beiden Seiten gleich weit von anderen Fe-Atomen sein. Aber mit $p = \frac{1}{4}$ werden gewisse Strukturfaktoren zu gross, z. B. 001, während andere zu klein werden, z. B. 101.

Die folgenden Strukturtypen sind von AMINOFF¹ diskutiert worden; sie werden jedoch hier der Vollständigkeit wegen kurz besprochen.

$D_{3h}^4 = D_{6h}^4$ 1) = C_{6v}^4 2) für den Parameter $= \frac{1}{4}$. Wird in Zusammenhang mit dieser Struktur behandelt.

2) Diese Struktur passt ganz und gar nicht. So hat z. B. die Fläche 112 den Strukturfaktor $4(Fe + S)^2$, also einen Maximalwert, aber auf dem Photogramm fehlt der Reflex.

3) Der Strukturfaktor wird derselbe für alle Flächen mit ungeradem L-Wert, wenn $\sin^2 2\pi \frac{H-I}{6}$ konstant gehalten wird.

So wird A^2 dasselbe für 001, 111, 003, 113, 005, nämlich gleich 0, was gut stimmt. Ferner dasselbe für 101, 103, 201, 203, 211, 213, nämlich $3 \cdot (Fe - S)^2$. Dies steht nicht mit der beobachteten Intensität st für 101 in Übereinstimmung. 002, 112, 004 und 114 erhalten den Strukturfaktor $4(Fe + S)^2$, der nur den Reflexen der beiden letzten Flächen entsprechen kann.

C_{6v}^4 Diese Struktur gibt der Fläche 001 den Strukturfaktor $4(Fe^2 + S^2 + 2FeS \cos 2\pi p)$, der Fläche 101 $(Fe^2 + S^2 + 2FeS \cos 2\pi p)$, der Fläche 002 $4(Fe^2 + S^2 + 2FeS \cos 2\pi \cdot 2p)$ und der Fläche 102 $(Fe^2 + S^2 + 2FeS \cos 2\pi \cdot 2p)$.

Hieraus geht hervor, dass für die Flächen 001 und 002, die auf den Pulverphotogrammen fehlen, die Strukturfaktoren 4 mal so gross werden wie für 101 und 102, deren Reflexe st bzw. st+ sind.

C_{6v}^4 1) In dieser Struktur erhält der Reflex 002 den Strukturfaktor $4(Fe^2 + S^2 + 2FeS \cos 2\pi \cdot 2p)$. Den gleichen Wert erhält A^2 für die Fläche 112, während dagegen die Flächen 102, 202 und 212 nur ein viertel des grossen Strukturfaktors erhalten. Dies widerspricht durchaus den Beobachtungen, welche Schwärzung 0 für die zwei ersten und st+ bzw. st für die anderen ergeben haben. Ausserdem werden einige vom Parameterwert unabhängigen Struk-

¹ G. F. F. 44, 1922, 444 und Z. Krist. LVIII 1923, 203.

Tab. 6.

C_{6v}^4 2)					
In-dices	Schwär-zung	A^2	In-dices	Schwär-zung	A^2
001	0	0	100	m	$4 \left(Fe - \frac{S}{2} \right)^2$
101	st	$3S^2$	110	st	$4 (Fe + S)^2$
003	0	0	200	schw	$4 \left(Fe - \frac{S}{2} \right)^2$
111	0	0	210	schw	$4 \left(Fe - \frac{S}{2} \right)^2$
103	m -	$3S^2$	300	st	$4 (Fe + S)^2$
201	schw +	$3S^2$			
113	0	0	002	0	$4 (Fe^2 + S^2 + 2FeS \cos 2\pi \cdot 2p)$
203	schw +	$3S^2$	102	st +	$4 (Fe^2 + \frac{S^2}{4} - FeS \cos 2\pi \cdot 2p)$
005	0	0	112	0	$4 (Fe^2 + S^2 + 2FeS \cos 2\pi \cdot 2p)$
211	m	$3S^2$	004	schw +	$4 (Fe^2 + S^2 + 2FeS \cos 2\pi \cdot 4p)$
105	schw	$3S^2$	202	st	$4 (Fe^2 + \frac{S^2}{4} - FeS \cos 2\pi \cdot 2p)$
301	0	0	104	schw +	$4 (Fe^2 + S^2 - 2FeS \cos 2\pi \cdot 4p)$
			114	st	$4 (Fe^2 + S^2 + 2FeS \cos 2\pi \cdot 4p)$
			212	st	$4 (Fe^2 + \frac{S^2}{4} - FeS \cos 2\pi \cdot 2p)$
			204	schw	$4 (Fe^2 + \frac{S^2}{4} - FeS \cos 2\pi \cdot 4p)$

turfaktoren zu gross. So wird A^2 für 100, 200 und 210 gleich $(Fe+S)^2$, also ein grosser Wert, während die geschätzten Intensitäten mittel und schwach sind.

C_{6v}^4 2) Für die A^2 -Werte, in welchen der Parameter nicht eingegriffen ist, ist die Übereinstimmung gut, wie man sogleich aus Tab. 6 ersieht.

Damit der Strukturfaktor für die Flächen 002 und 112, die auf dem Pulverphotogramm keine Reflexe ergeben, so klein wie möglich werde, muss $\cos 2\pi \cdot 2p$ negativ und numerisch nahe zu 1 sein. Dann werden die A^2 -Werte für 102, 202 und 212 gross, was mit den Beobachtungen stimmt. Damit der Strukturfaktor der Fläche 114 gross werden soll, muss auch $\cos 2\pi \cdot 4p$ positiv und nahezu 1 werden. Diese Bedingung lässt sich gut mit dem Vorhergehenden vereinigen, und dadurch wird auch für die Flächen 104 und 204 die Übereinstimmung gut. Das Angeführte deutet auf einen Parameterwert von $\frac{1}{4}$, wodurch C_{6v}^4 in D_{3h}^4 und D_{6h}^4 über-

führt wird. Aber die Annahme dieses Wertes hat zur Folge, dass der Magnetkies in die höchste Symmetrieklasse versetzt wird. Versuche nach der Bestäubungsmethode von A. KUNDT haben keine Polarität in der Richtung der c-Achse gezeigt, was also die Richtigkeit des gewählten Parameterwerts bestätigt.

Aus Tabelle 7 und dem Diagramm Fig. 4 geht hervor, dass die Übereinstimmung zwischen geschätzten und berechneten Intensi-

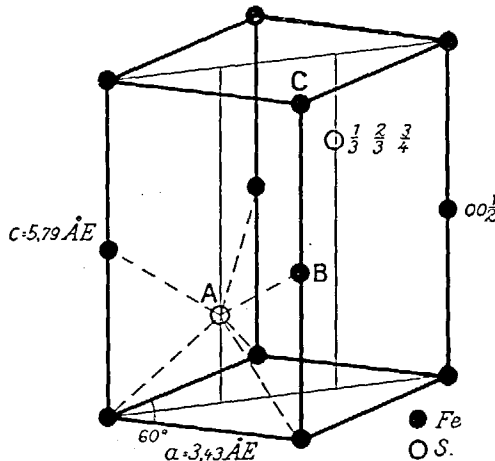


Fig. 2. Struktur des Magnetkieses. Anordnung der Eisenatome um ein Schwefelatom.

täten sehr gut ist, wenn die Fe-Atome die Koordinaten $000, 00\frac{1}{2}$ und die S-Atome $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}$ haben. Als Mass für die Beugungsfähigkeit der Eisenatome ist die Atomnummer vermindert um 2 (Fe'') und für die S-Atome dieselbe vermehrt um 2 (S'') genommen worden. Aber $\frac{\text{Fe}''}{\text{S}''} = \frac{24}{18} = \frac{4}{3}$, darum ist bei den Berechnungen Fe durch 4 und S durch 3 ersetzt worden.

Entschieden schlechter wird die Übereinstimmung, wenn man Fe und S den Platz wechseln lässt, so dass die S-Atome auf den hexagonalen Schraubenachsen placiert werden.

Wird $a = 3.43$ und $c = 5.79$ genommen, so wird der kürzeste Abstand zwischen den Fe- und den S-Atomen 2.45, was mit früher von BRAGG¹ angegebenen Werten für die Atomradien für Fe und S in Übereinstimmung steht. Nach B. ist ersterer = 1.40 Å E und letzterer 1.02, Summa 2.42.

¹ Phil. Mag. 1920. 40, 169.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, gruppiert ein Schwefelatom um sich in demselben Abstand 6 Eisenatome, die ein dreiseitiges Prisma mit der Kante des Dreiecks gleich a (3.43) und den Parallelkanten gleich $\frac{c}{2}$ (2.90) bilden. Fig. 3 dagegen zeigt, dass die S-Atome, womit ein Fe-Atom umgeben ist, als Ecken in einem Oktaeder, das beinahe regulär ist, sich gruppieren; die Kanten sind nämlich abwechselnd 3.43 und 3.51.

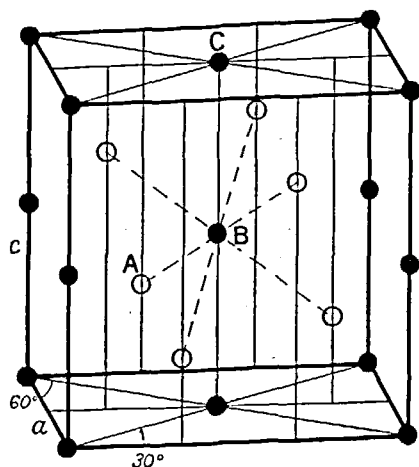


Fig. 3. Anordnung der Schwefelatome um ein Eisenatom. Vergl. Fig. 2.

Anm. Das Vorhandensein des Reflexes 001 auf den Drehphotogrammen steht nicht in Übereinstimmung mit der oben hergeleiteten Struktur. Möglich ist, dass es sich hier um eine regelmässige Anordnung der überschüssigen S-Atome handelt. Eine solche Regelmässigkeit ist von G. PHRAGMÉN in einer festen Lösung von 14 % Si in Fe nachgewiesen worden.

Breithauptit.

Drehphotogramm. Ein kleines dünnes Kristallblatt von Andreasberg, mit HCl aus Calcit herausgelöst, ist in der Rotationscamera um eine an der Basis ausgebildete Kante gedreht worden. Im Photogramm erhält man den Abstand zwischen der 0- und 1-Schicht = 1.80 cm, worauf a zu 3.90 Å. E. berechnet wird. Hieraus wird die eine Formelkonstante gleich 0.082 geschätzt. Die andere erhält man mit Leichtigkeit aus den für die Reflexe der 0-Schicht beobachteten $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ (Tab. 8), nämlich = 0.036, und dieser Wert gibt $c = 5.09$. Die Werte für c und a geben das Achsenverhältnis

Tab 7.
Vergleich zwischen geschätzten und berechneten Intensitäten.

Nr der Reflexe	In- dices	$\frac{fA^2}{L_0}$	FeS			NiS	CoS	FeSe		NiSb		NiAs	
			Intensität					Intensität		Intensität		Intensität	
			berechnet für		ge- schätzt			ber. für $x = 2,$ $y = 3$	gesch.	ber. für $x = 1,$ $y = 2$	gesch.	ber. für $x = 5,$ $y = 7$	gesch.
			$x = 4,$ $y = 3$	$x = 3,$ $y = 4$									
1	001	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	100	$3 \cdot 4 \left(x - \frac{y}{2}\right)^2$	75	12	m	m	schw ¹	0	schw	—	27	schw	—
3	002	$\frac{4}{1.2}(x - y)^2$	33	3.3	0	0	0	3.3	0	3.3	schw	13	0
4	101	$\frac{6}{1.3} \cdot 3y^2$	125	222	st	m	m +	125	st	55	st	678	st
5	102	$\frac{6 \cdot 4}{2.2} \left(x + \frac{y}{2}\right)^2$	330	273	st +	st +	st +	131	st	44	st	790	st
6	003	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	110	$4(x + y)^2$	196	196	st	st	st	100	st	36	st	576	st —
8	111	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	103	$\frac{6 \cdot 3 y^2}{3 \cdot 4}$	48	85	m —	m —	m	48	st —	21	st —	261	m
10	200	$3 \left(x - \frac{y}{2}\right)^2$	19	3	schw	m —	schw —	0.8	0	0	schw	7	0
11	112	$\frac{6 \cdot 4}{4 \cdot 1}(x - y)^2$	6	6	0	0	schw —	6	schw	6	m	23	0
12	004	$\frac{4}{4 \cdot 3}(x + y)^2$	46	46	schw +	m	schw +	23	schw	8	0	130	schw +

13	201	$\frac{6 \cdot 3 \cdot y^2}{4 \cdot 3}$	38	68	schw +	m	m	38	m	17	st -	207	m
14	202	$\frac{6 \cdot 4}{5 \cdot 1} \left(x + \frac{y}{2} \right)^2$	143	118	st	st	st	58	m	19	st	321	m
15	104	$\frac{6 \cdot 4}{5 \cdot 3} \left(x - \frac{y}{2} \right)^2$	28	45	schw	m	schw	1.1	schw -	0	0	10	schw
16	113	0	0	0	0	0	0	0	schw -	0	0	0	0
17	203	$\frac{6 \cdot 3 \cdot y^2}{6 \cdot 4}$	25	45	schw +	m	m	25	m -	11	st -	138	schw
18	005	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	210	$\frac{6 \cdot 4}{7} \left(x - \frac{y}{2} \right)^2$	21	34	schw	m -	schw	0.9	schw -	0	0	8	0
20	114	$\frac{6 \cdot 4}{7 \cdot 3} (x + y)^2$	161	161	st	st +	st	32	st	30	st +	473	st
21	211	$\frac{12 \cdot 3}{7 \cdot 3} \cdot y^2$	44	78	m	m	m	44	st	20	st	244	m
22	105	$\frac{6 \cdot 3}{7 \cdot 8} \cdot y^2$	21	37	schw	schw	m?	21	st	-	-	-	-
23	212	$\frac{12 \cdot 4}{5 \cdot 2} \left(x + \frac{y}{2} \right)^2$	177	146	st	st +	st	72	st	23	st	423	st
24	204	$\frac{6 \cdot 4}{8 \cdot 3} \left(x - \frac{y}{2} \right)^2$	18	29	schw -	0	-	0.7	schw -	0	2	-	-
25	300	$\frac{3 \cdot 4}{9} (x + y)^2$	65	65	st	st	-	33	st	12	st	192	m
26	213	$\frac{12 \cdot 5 \cdot y^2}{9 \cdot 4}$							st	15	st		

f = Frequenzfaktor der Strukturebene.

$$L_0 = h^2 + k^2 + \frac{3a^2}{4c^2} \cdot l^2.$$

1 Fällt mit β 101 zusammen.

2 Fällt mit 213 zusammen.

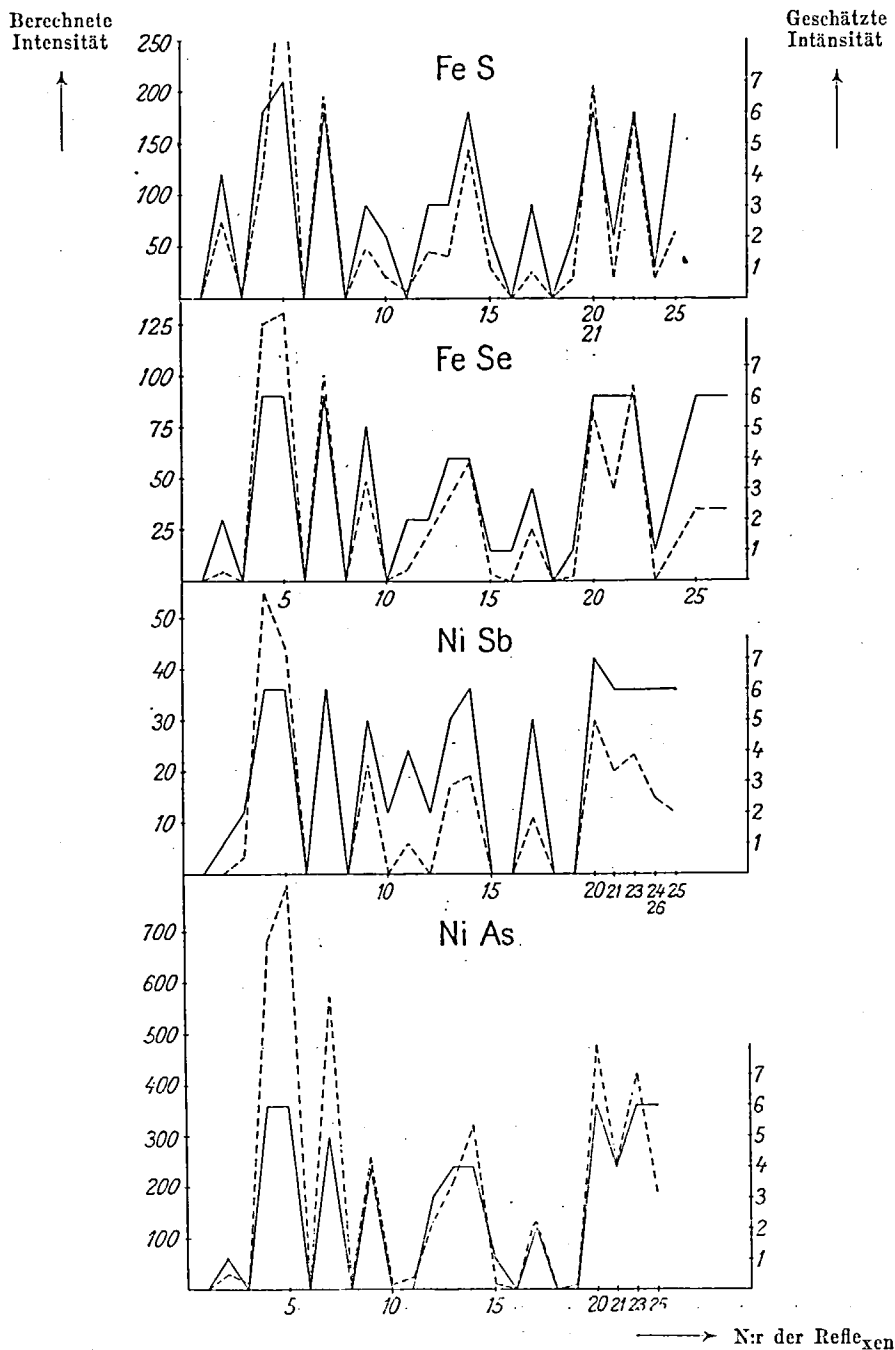


Fig. 4. Graphische Darstellung der Tab. 7. Statt schw — u. z. w. ist 1 bis 7 angewendet,

= 1.31. Das von Busz¹ an Andreasberger Kristallen morphologisch bestimmte Achsenverhältnis ist 1.294.

Vergleicht man die Reflexe auf dem Drehphotogramm mit denjenigen auf dem Pulverphotogramm, so findet man bemerkenswerte Unterschiede in der Intensität der Linien. So sind auf dem ersteren die Reflexe auf der Basis in der 2:ten und 4:ten Ordnung stark, während sie dagegen auf dem Pulverphotogramm schwach sind. Gerade umgekehrt verhält es sich mit den Reflexen von den Flächen 101 und 102, die in den Pulverphotogrammen stark, aber in den andern schwach sind.

Die Erklärung dieser Anomalien dürfte damit zusammenhängen, dass das Kristallblatt sehr dünn ist und dazu eine relativ grosse Basisfläche hat.

Lauephotogramm. Tafel 2 zeigt ein Lauephotogramm von Breithauptit mit der Strahlenrichtung senkrecht zur Basis und mit dem Abstand Kristall — Platte = 44.0 mm. Die gnomonische Projektion davon (Fig. 5) zeigt grosse Ähnlichkeit mit sowohl derjenigen des Magnetkieses als auch der des Rotnickelkieses in der oben zitierten Arbeit von AMINOFF (S. 215). Aus der gnomonischen

Tab. 8. Drehphotogramm von Breithauptit.

	Drehachse einer Basiskante		
	Indices	Schwärzung	$\sin^2 \frac{\varphi}{2}$
0-Schicht	001	schw	0.048
	101	schw	0.120
	002	m	0.144
	102	schw	0.231
	β 103	schw	0.335
	201	schw	0.371
	103	m	0.409
	202, β 004	m —	0.473
	004	st	0.577
	203, 104	m —	0.651
	300	schw	0.739
	β 105	schw	0.799
	302	schw	0.870
	105	st	0.965
1-Schicht	102	st	0.228
	103	st	0.409
	212	schw	0.722
	114	st	0.811
	213	m	0.890

¹ N. Jahrb. Min. etc. 1895, 1, 119.

Projektion wird das Achsenverhältnis $= 1.32$ gemessen. Eine Schätzung der primitiven Translation parallel der c -Achse erhält man aus dem Abstand Zentralfleck — nächster Reflexpunkt. Dessen Wert 11.0 mm gibt der kleinste Glanzwinkel gleich 7.0° und $c \sim 5,3$, wenn $\lambda_{\min.} = 0,16$ gesetzt wird. Aus den Dreh- und Lauephotogrammen geht hervor, dass die von BUSZ gewählten Achsen parallel mit denen des Elementarparallelepipeds sind.

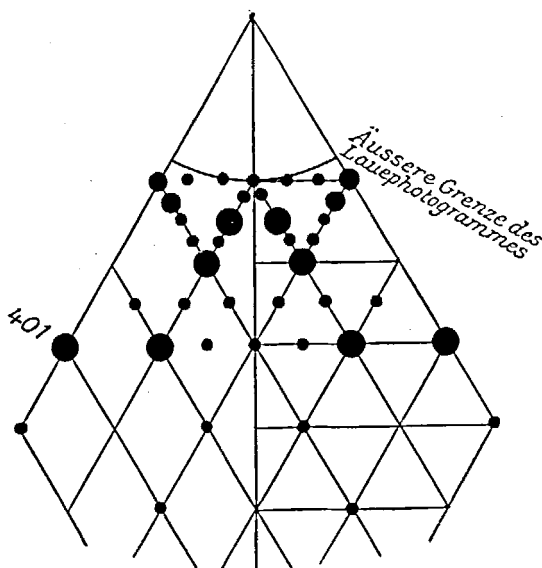


Fig. 5. Gnom. Proj. von Breithauptit auf Basis ($r = 1$ cm).

Pulverphotogramme. Ausser von Andreasberger Kristallen sind Pulverphotogramme (Tab. 9) auch von einem aus Ni und Sb-Pulver synthetisierten Produkt genommen worden, dessen Photogramm grosse Übereinstimmung mit demjenigen des Minerals zeigt. Aus den $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ -Werten werden die Formelkonstanten zu 0.0815 bzw.

0.0357 berechnet. Hieraus $a = 3.92$, $c = 5.11$ und $\frac{c}{a} = 1.31$. Der

Abstand zwischen zwei benachbarten Ni- und Sb-Atomen wird 2.59, wenn man die Struktur des Magnetkieses voraussetzt. Nach BRAGGS früherer Abschätzung Ni = 1.35, Sb = 1.40. S:a 2.75.

Unter der Annahme von zwei Molekülen im Elementargebiet wird das spez. Gewicht auf 8.73 berechnet. Eigene Bestimmungen des spezifischen Gewichtes haben niedrigere Werte ergeben, nämlich 8.37; 8.37; 8.46; in HINTZES Handbuch ist 7.5–8.4 angegeben.

Tab. 7 und Diagramm Fig. 4 zeigen, dass die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Intensitäten eine gute ist, wenn man annimmt, dass der Strukturtyp des Magnetkieses auch für NiSb gilt.

Rotnickelkies.

Wie oben hervorgehoben wurde, hat AMINOFF¹ die Kristallstruktur für Rotnickelkies bestimmt und zum ersten Mal den betreffenden Strukturtyp verwirklicht gefunden.

Tab. 9. Pulverphotogramm von Breithauptit.

Indices	Schwärzung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	
		gem.	ber. ²
100	schw —	0.081	0.082
β 101	schw +	0.097	0.097
?	schw	0.107	
101	st	0.118	0.117
002	schw —	0.145	0.143
β 102	m —	0.187	0.185
β 110	schw +	0.202	0.202
?	schw —	0.219	
102	st	0.226	0.224
110	st	0.247	0.245
β 201	m?	0.298	0.298
200	schw	0.321	0.326
β 103	schw	0.335	0.332
201	st —	0.366	0.362
112	m	0.390	0.387
β 202			0.386
103	st —	0.406	0.403
202	st —	0.473	0.469
β 211	schw	0.502	0.500
β 203	m —	0.536	0.533
β 104			0.538
113	schw	0.572	0.566
004			0.571
β 212	schw—	0.591	0.588
211	st	0.606	0.607
β 300			0.605
203	st—	0.648	0.647
104			0.653
β 114	schw	0.671	0.672
212	st	0.712	0.715
300	st	0.734	0.734
114	st +	0.816	0.816
302	schw	0.875	0.877
213	st	0.891	0.892
204			0.897
β 214	schw	0.933	0.941
β 115			0.937

¹ Z. Krist. LVIII, 1923, 222.

² Formelkonstanten: $\text{FeK}\alpha \begin{cases} 0.0815 \\ 0.0357 \end{cases} \quad \text{FeK}\beta \begin{cases} 0.0672 \\ 0.0294 \end{cases}$

Tab. 10. Präzisionsphotogramm von Rotnickelkies (NiAs) aus Eisleben.

Indices	Strahlung FeK	Schwärzung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	
			gem.	ber.
211	β	schw	0.5790	0.5810
004	α_1	m	0.5913	0.5904
212	β	m —	0.6706	0.6723
211	α_1	st	0.7040	0.7050
, ...	α_2	m	0.7066	0.7080
203	α_1	schw	0.7128	0.7139
, ...	α_2	schw —	0.7153	0.7169
114	β	schw	0.7215	0.7225
212	α_1	st	0.8156	0.8157
, ...	α_2	m	0.8190	0.8192
300	α_1	st —	0.8590	0.8590
, ...	α_2	m —	0.8617	0.8627
114	α_1	st	0.8765	0.8767
, ...	α_2	m	0.8800	0.8805

Formelkonstanten: $K_{\alpha_1} \begin{cases} 0.09544 \\ 0.03690 \end{cases}$ $K_{\alpha_2} \begin{cases} 0.09585 \\ 0.03706 \end{cases}$ $K_{\beta} \begin{cases} 0.07866 \\ 0.03041 \end{cases}$
 $\lambda_{K\alpha_1} = 1.9324$, $\lambda_{K\alpha_2} = 1.9366$, $\lambda_{K\beta} = 1.754$

Vergleicht man indessen die Intensitäten der Linien des Pulverphotogrammes mit den berechneten Werten, so wird die Übereinstimmung für die zwei letzten Linien weniger gut. Aus diesem Grunde habe ich zwei Neuaufnahmen in einer gewöhnlichen Camera und in einer Präzisionscamera (Taf. 4) vorgenommen. Aus den erhaltenen Photogrammen, vor allem aus dem Präzisionsphotogramm (Tab. 10) geht deutlich hervor, dass die Indices der genannten Linien umgekehrt werden müssen. Siehe auch Tab. 7 und Fig. 4.

Die Konstanten der quadratischen Formel werden demgemäss für K_{α} der Eisenstrahlung in 0.09544 und 0.03690 abgeändert. Hieraus wird $a = 3.610$, $c = 5.028$ und $\frac{c}{a} = 1.393$, und der Abstand zwischen benachbarten Atomen entgegengesetzter Art = 2.434 berechnet.

In einer eben publizierten Arbeit hat V. GOLDSCHMIDT¹ teils die älteren Untersuchungen von Rotnickelkies einer kritischen Prüfung unterworfen, teils einige neue Messungen vorgenommen. Seine Resultate sind ungewöhnlich einstimmig; er berechnet für das Achsenverhältnis den Wert 1.3778, der gut mit dem oben erhaltenen 1.39 stimmt. Von der Hemiedrie hat sich an ihren Kristallen nichts gezeigt, was für die gewählte Struktur noch eine Bestätigung mehr bedeutet.

¹ Beiträge zur Kryst. und Min. Bd 2, Heft 2, 35.

**Einige künstlich dargestellte Verbindungen mit derselben
Struktur wie Magnetkies.**

NiS. Tab. 11 enthält eine Übersicht über gewisse NiS-Photogramme, die sich vollkommen analog denjenigen des Magnetkieses erweisen. Siehe auch Tafel 3 und 4. Aus den Formelkonstanten

Tab. 11. Pulverphotogramm von NiS.

Indices	Syntetisches NiS		NiS, erhalten durch Glühen in H ₂ S-Atmosphäre von					
			gefälltem Sulfid			Millerit		
	Schwärzung	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	Schwärzung	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$		Schwärzung	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	
				gem.	ber. ¹		gem.	ber. ²
β 100	schw	0.085	schw	0.085	0.0875	m —	0.086	0.0875
100	m	0.104	m	0.105	0.106	m	0.105	0.106
β 101			schw	0.114	0.115			0.114
?	schw	0.127						
101	m —	0.138	m	0.138	0.140	m	0.138	0.139
?	schw	0.153	schw —	0.172		schw —	0.168	
β 102	m —	0.195	m	0.196	0.197	m —	0.193	0.195
102	st	0.236	st +	0.238	0.239	st +	0.235	0.237
β 110	schw	0.263	m —	0.261	0.263	schw —	0.264	0.263
003	schw	0.283	0		0.299			0.293
110	st	0.318	st	0.318	0.319	st	0.320	0.319
β 103			schw —	0.332	0.333			0.329
200	schw	0.352	schw —	0.349	0.350	schw —	0.348	0.350
111					0.352			0.353
β 201			schw —	0.376	0.377			
103		0.404	m —	0.405	0.405	schw	0.399	0.400
200	schw	0.426	m —	0.424	0.425	schw	0.425	0.425
112	schw	0.458	m		0.451	m —	0.455	0.459
201				0.458	0.459			0.458
β 202					0.459			0.458
004	schw +	0.530	m	0.531	0.531	schw —	0.518	0.522
202	st	0.558	st	0.559	0.558	m +	0.556	0.556
104	schw	0.634	m	0.635	0.638	schw —	0.628	0.628
β 114	schw	0.696	m —	0.699	0.699	schw —	0.687	0.691
203	schw	0.721	m		0.724	schw +	0.716	0.719
β 212				0.721	0.722			0.720
210	schw	0.742	m —	0.744	0.744	schw —	0.745	0.744
211	m	0.777	m	0.777	0.777	schw +	0.776	0.777
β 300			schw	0.785	0.788			0.788
114	st	0.843	st +	0.850	0.850	st	0.839	0.841
212	st	0.874	st +	0.877	0.877	st	0.872	0.875
105	schw —	0.922	schw	0.934	0.936	schw —	0.922	0.921
300	m	0.951	st		0.957	m —	0.953	0.957
204				0.956	0.956			0.947

¹ Formelkonstanten: $\text{Fe}\kappa\alpha \begin{cases} 0.1063 \\ 0.0332 \end{cases}$ $\text{Fe}\kappa\beta \begin{cases} 0.0875 \\ 0.0273 \end{cases}$

² „ „ „ $\begin{cases} 0.1063 \\ 0.0326 \end{cases}$ „ $\begin{cases} 0.0875 \\ 0.0268 \end{cases}$

0.1063 und 0.0332 wird $a = 3.42$, $c = 5.30$, $\frac{c}{a} = 1.55$ und der Abstand zwischen benachbarten Atomen verschiedener Art = 2.38 berechnet. Hiermit werden die früheren Angaben BRAGGS betreffend die Atomradien verglichen: Ni = 1.35 und S = 1.02, also Summa = 2.37.

CoS. Dass auch das CoS-Photogramm dem des Magnetkieses analog ist, geht aus Tafel 3 und Tab. 12 hervor. Die Formelkonstanten (für die K_α -Strahlung des Eisens) 0.1092 und 0.0354 ergeben $a = 3.37$, $c = 5.14$, $\frac{c}{a} = 1.52$ und den Abstand zwischen be-

Tab. 12. Pulverphotogramm von CoS und (Fe, Co)S.

Indices	(Fe, Co)S			CoS		
	Schwärzung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$		Schwärzung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	
		gem.	ber. ¹		gem.	ber. ²
β 100			0.091	schw	0.092	0.090
100	m	0.108	0.111	m	0.108	0.109
β 101	schw	0.118	0.118	m	0.116	0.119
101	st	0.143	0.144	st —	0.143	0.144
?	schw	0.175		schw +	0.169	
β 102	m	0.200	0.201	m	0.207	0.207
102	st +	0.244	0.244	st	0.230	0.230
β 110	schw	0.271	0.272	schw —	0.274	0.270
?				schw	0.287	
β 103	schw	0.307		schw —	0.311	
110	st	0.331	0.331	m +	0.331	0.326
103	schw +	0.413	0.411	schw	0.428	0.427
200	schw —	0.439	0.440			
β 202	} m	0.474	0.473	schw	0.479	0.477
201		0.474	0.474	schw	0.464	0.470
004		0.536	0.534	schw	0.567	0.566
202	st	0.576	0.574	st —	0.578	0.576
104	m	0.642	0.645			
β 114	schw	0.710	0.712			
203	} m	0.740	0.741	} schw	0.754	0.755
β 212		0.740	0.746		0.747	0.747
210	schw —	0.778	0.771	schw —	0.773	0.764
211	m	0.799	0.805	schw +	0.808	0.800
114	st	0.861	0.865	st	0.897	0.894
105	schw	0.94	0.945			
212	st	0.902	0.905	st	0.919	0.906
204	schw	0.97	0.975			
300				m	0.973	0.983

¹ Formelkonstanten: $\text{Fe}K_\alpha \begin{cases} 0.1102 \\ 0.0332 \end{cases}$ $\text{Fe}K_\beta \begin{cases} 0.0908 \\ 0.0275 \end{cases}$

² „ „ „ $\begin{cases} 0.1092 \\ 0.0354 \end{cases}$ „ $\begin{cases} 0.0900 \\ 0.0292 \end{cases}$

Tab. 13. Pulverphotogramm von (Ni, Fe)S.

Indices	In H ₂ S-Gas geglühtes Pentlandit		
	Schwär- zung	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	
		gem.	ber. ¹
β 100	schw	0.086	0.088
100	st	0.105	0.107
β 101	schw	0.111	0.115
002	schw —	0.128	0.128
101	st —	0.138	0.139
β 102	m	0.191	0.194
102	st +	0.232	0.235
β 110	schw +	0.263	0.265
110	st	0.320	0.321
103	schw +	0.391	0.395
200	schw	0.427	0.428
201	m	0.461	0.460
β 202			0.458
004	schw	0.509	0.512
202	st	0.557	0.557
104	schw	0.620	0.619
211	schw —	0.645	0.644
212	schw	0.716	0.723
210	schw —	0.757	0.749
211	m	0.783	0.781
114	m +	0.830	0.833
212	st	0.877	0.877
300	m	0.961	0.963

¹ Formelkonstanten: $\text{FeK}\alpha \begin{cases} 0.1076 \\ 0.0320 \end{cases} \quad \text{FeK}\beta \begin{cases} 0.0882 \\ 0.0264 \end{cases}$

Tab. 14. Präzisionsphotogramm von (Ni, Fe)S.

In H ₂ S-Atmosphäre geglühtes						
Pentlandit Unten auf der Platte				gefälltes Sulfid Oben auf der Platte		
Indices	Schwär- zung	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$		Schwär- zung	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	
		gemessen	berechnet		gemessen	berechnet
110	st	0.321	0.321	st	0.322	0.321
103	m—	0.380	0.381	m—	0.393	0.392
200	schw	0.429	0.428	schw	0.429	0.428
201	m—	0.457	0.459	m—	0.460	0.460
004	schw	0.486	0.486	schw	0.506	0.506
202	m	0.548	0.550	m	0.555	0.555

Formelkonstanten: $\text{FeK}\alpha \begin{cases} 0.1071 \\ 0.0304 \end{cases} \quad \text{FeK}\beta \begin{cases} 0.1071 \\ 0.0316 \end{cases}$

nachbarten Co und S-Atomen = 2.33. Dieser Wert wird mit dem aus den Atomradien nach BRAGG Co = 1.37₍₅₎, S = 1.02₍₅₎ berechneten Wert 2.40 verglichen.

(Fe, Ni)S. Das Photogramm des Mischkristalls ist denen der Komponenten ganz analog (Tab. 13). Tafel 4 zeigt eine Präzisions auf-

Tab. 15. Pulverphotogramm von FeSe und Fe (S, Se).

Indices	FeSe			FeSe mit Überschuß von Se			Fe(S, Se)		
	Schwärzung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$		Schwärzung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$		Schwärzung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	
		gem.	ber. ¹		gem.	ber. ²		gem.	ber. ³
100	schw +	0.097	0.095	m —	0.105	0.101	schw	0.103	0.099
β 101		0.120	0.101		0.108	0.108		0.104	0.104
101	st	0.120	0.123	st	0.129	0.131	st	0.127	0.126
?	schw —	0.144							
β 102	schw	0.165	0.168	schw	0.180	0.183	schw	0.168	0.170
102	st	0.202	0.204	st	0.218	0.222	st	0.206	0.207
?	schw —	0.214							
β 110	schw	0.235	0.238	schw	0.245	0.250	schw	0.245	0.245
β 103	st	0.283	0.279	st	0.299	0.303	schw —	0.281	0.280
110		0.286	0.286		0.303	0.303		0.298	0.298
β 201	st —	0.338	0.337	schw	0.360	0.358	m	0.339	0.349
103		0.339	0.339		0.374	0.384		0.339	0.340
?	schw	0.356							
112	schw	0.395	0.394						
201	m	0.407	0.409	m	0.429	0.434	m +	0.427	0.424
004	schw	0.434	0.434	schw	0.479	0.485		0.427	0.427
202	m	0.490	0.490	schw	0.529	0.525	m	0.506	0.504
?	schw —	0.512							
104	schw —	0.535	0.529				schw +	0.598	0.586
β 211	schw	0.573	0.573					0.595	0.595
β 114	schw	0.593	0.593					0.597	0.597
?	schw —	0.613							
203	m —	0.628	0.626	schw	0.683	0.677			0.637
210	schw —	0.678	0.668	schw	0.719	0.707			0.685
211	st	0.695	0.695	m	0.733	0.737	st +	0.722	0.722
114	st	0.720	0.720	schw	0.781	0.788		0.724	0.724
β 300		0.707							0.736
β 213	schw	0.756	0.751						0.771
212	st	0.776	0.776	m —	0.827	0.828	m	0.802	0.802
105		0.773					schw +	0.762	0.767
β 302	schw —	0.795	0.797	schw	0.797				
204	schw —	0.821	0.815	schw	0.887	0.889			
300	st	0.859	0.859	m	0.905	0.909	m	0.894	0.894
213	st	0.913	0.915				m	0.933	0.935
	schw	0.912							

¹ Formelkonstanten: $\text{FeK}\alpha$ $\left\{ \begin{array}{l} 0.0954 \\ 0.0271 \end{array} \right.$ $\text{FeK}\beta$ $\left\{ \begin{array}{l} 0.0786 \\ 0.0223 \end{array} \right.$

" " " $\left\{ \begin{array}{l} 0.1010 \\ 0.0303 \end{array} \right.$ " $\left\{ \begin{array}{l} 0.0832 \\ 0.0250 \end{array} \right.$

" " " $\left\{ \begin{array}{l} 0.0993 \\ 0.0267 \end{array} \right.$ " $\left\{ \begin{array}{l} 0.0818 \\ 0.0220 \end{array} \right.$

nahme von zwei auf verschiedene Weise erhaltenen Mischkristallen. Unten ist ein Photogramm von Pentlandit und oben von gefälltem Sulfid aufgenommen, welche beide in H_2S -Gas geglüht sind.

Die Verschiebungen der Linien, die wahrscheinlich mit dem S-Gehalt zusammenhängen, können direkt konstatiert werden. Dies kann auch aus Tab. 14 herausgelesen werden.

Die Formelkonstanten geben folgende Werte:

$$1) a = 3.408, c = 5.540 \text{ und } \frac{c}{a} = 1.626$$

$$2) a = 3.408, c = 5.434 \text{ und } \frac{c}{a} = 1.594$$

(Fe, Co)S. Fe und Co wahrscheinlich in stöchiometrischen Verhältnissen. Die Formelkonstanten sind hier 0.1102 und 0.0334, woraus man $a = 3.36, c = 5.29$ und $\frac{c}{a} = 1.57$ erhält. (Tab. 12).

Tab. 16. Pulverphotogramm von NiSe.

Indices	Schwärzung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	
		gem.	ber. ¹
100			0.093
β 101	schw	0.107	0.103
101	m	0.126	0.126
?	schw ²	0.142	
?	schw — ²	0.165	
β 102	schw	0.186	0.185
102	st	0.225	0.225
?	schw ²	0.244	
110	st	0.279	0.279
	m ²	0.321	
103	schw	0.386	0.389
201	schw	0.405	0.405
004	schw	0.523	0.526
202	m	0.507	0.504
104	schw	0.623	0.619
β 114	schw —	0.665	0.664
203			0.668
210	m —	0.642	0.651
211	m —	0.689	0.684
?	m ²	0.752	
114	st	0.805	0.805
212	st	0.782	0.783
105	schw	0.912	0.916
300	m +	0.837	0.837
204	schw —	0.88	0.896
213	m	0.949	0.947
302	schw	0.97	0.969

¹ Formelkonstanten: $FeK\alpha \begin{cases} 0.0930 \\ 0.0329 \end{cases} \quad FeK\beta \begin{cases} 0.0767 \\ 0.0271 \end{cases}$

² Bei Vergleich mit anderen NiSe-Photogrammen zeigt sich, dass die Linie einer anderen Phase angehört.

FeSe. Wie aus Tafel 3 und Tab. 15 hervorgeht, sind die Photogramme des Selenmagnetkieses denen des gewöhnlichen Magnetkieses sehr ähnlich. Von besonderem Interesse ist die grosse Variation der Gitterabstände, die die Zunahme des Selengehaltes zur Folge hat. Das in Wasserstoff geglühte Produkt, das also ohne nennenswerten Selenüberschuss ist, gibt Photogramme, deren $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ die Formelkonstanten 0.0954 und 0.0271, während dagegen das andere Produkt die Konstanten 0.1010 und 0.0303 erfordern. Hieraus wird im ersteren Falle $a = 3.61$, $c = 5.87$, $\frac{c}{a} = 1.62$ und im letzteren Falle $a = 3.51$, $c = 5.55$, $\frac{c}{a} = 1.58$ berechnet. Im ersteren Falle erhält man den kürzesten Abstand zwischen den Selen- und den Eisenatomen = 2.55. Der aus den Bragg'schen Atomradien $\text{Fe} = 1.40$ und $\text{Se} = 1.17$ berechnete Wert ist 2.57.

Fe(S, Se). Tab. 15 gibt die Formelkonstanten 0.0993 und 0.0267, woraus $a = 3.54$, $c = 5.91$ und $\frac{c}{a} = 1.67$ berechnet wird.

Tab. 17. Pulverphotogramm von Ni_3S_2 .

Indices	Schwärzung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	
		gem.	ber. ¹
β 100	schw —	0.046	0.046
100	m	0.056	0.056
β 110	m —	0.093	0.092
110	st	0.114	0.112
β 111	schw	0.137	0.139
111	m	0.167	0.168
β 200	schw	0.184	0.185
?	schw —	0.205	
200	m +	0.226	0.224
β 210	schw	0.232	0.231
210	st +	0.280	0.280
211	st +	0.338	0.336
β 300	schw —	0.426	0.416
β 310	schw —	0.465	0.462
300	m	0.512	0.504
310	m	0.561	0.560
311	m +	0.623	0.616
β 321	schw	0.655	0.647
222	schw	0.681	0.672
320	m	0.726	0.728
β 400	m	0.740	0.739
?	m (+)	0.777	
321	st	0.794	0.784
400	st	0.900	0.896

¹ Formelkonstanten: $\text{Fe}_{K\alpha}$ 0.0560, $\text{Fe}_{K\beta}$ 0.0462

NiSe. Die Substanz, deren Photogramm in Tab. 16 aufgenommen ist, ist offenbar kein reines NiSe. Durch Vergleichen von Photogrammen verschiedener NiSe-Produkte haben gewisse Linien wegen ihrer wechselnden Intensität als nicht zur Hauptphase gehörig ausgeschaltet werden können. Aus den Formelkonstanten 0.0930 und 0.0329 wird $a = 3.66$, $c = 5.33$, $\frac{c}{a} = 1.46$ und der kürzeste Abstand zwischen den Ni- und den Se-Atomen $= 2.50$ berechnet. Die von BRAGG angegebenen Werte der Atomradien 1.35 bzw. 1.17 ergeben 2.52.

Ni₃S₂. Weil das durch Synthese dargestellte NiS nie völlig rein ist, hat Verf. versucht, das Produkt durch Schmelzen homogen zu machen. Von der erstarrten Masse metallischen Aussehens hat Verf. Pulverphotogramme (Tab. 17) aufgenommen. Sie sind von denen des NiS ganz verschieden: Die $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ können als Multipla von 0.056 geschrieben werden, weshalb man auf ein kubisches Elementarparallelepiped schliessen kann. Aus der Konstante 0.056 wird die Kante des Elementarkubus zu 4.08 berechnet. Aus der Gleichung $a^3 = 1.65 \cdot M \cdot N$, wo s das spez. Gewicht $= 5.85$ (eigene Bestimmung) ist, erhält man $N \cdot M = 238$, was mit $N = 1$ und der Formel Ni₃S₂ für die Substanz stimmt.

Eine Analyse hat den S-Gehalt 26.4% ergeben. Die Formel Ni₃S₂ bedingt 26.7% S.

Später hörte Verf. von den Untersuchungen K. BORNEMANN¹, die gezeigt haben, dass beim Zusammenschmelzen von Schwefel und Nickel die Verbindung Ni₃S₂ statt NiS erhalten wird.

Verf. beabsichtigt nicht, in diesem Zusammenhang eine Bestimmung von der Struktur des Ni₃S₂ zu geben. Dazu dürften zweifelsohne entweder Laue- oder Drehphotogramme erforderlich sein.

Gültigkeitsbereich der Kristallstruktur Typus Rotnickelkies.

Die Wahrscheinlichkeit scheint dafür zu sprechen, dass dieser Strukturtyp durch die Mehrzahl zweiatomiger Verbindungen zwischen Fe, Ni oder Co einerseits und einem andern Grundstoff andererseits verwirklicht wird. NiO, das regulär kristallisiert und eine Struktur von NaCl-Typ hat, bildet hiervon eine Ausnahme. Indessen scheint, soweit man jetzt weiss, jener Strukturtyp auf Verbindungen der Metalle Fe, Ni und Co beschränkt zu sein. Die benachbarten Elemente im periodischen System Mn, Cu und Zn haben auch zweiatomig zusammengesetzte Sulfide. Von diesen sind MnS, Alabandin, und ZnS, Zinkblende bzw. Wurtzit röntgeno-

¹ Metallurgie 5, 13 u. 61.

graphisch untersucht, und keines derselben ist nach dem Typ des Rotnickelkieses gebaut. Über die Verbindung CuS hat Verf. eine röntgenographische Untersuchung begonnen, die dargetan hat, dass CuS eine bedeutend kompliziertere Struktur als FeS hat.

Das Lauephotogramm, senkrecht auf einem Spaltblatt von Covellin aufgenommen, zeigt volle hexagonale Symmetrie. Aus dem Abstand der innersten Flecken bis zum Zentralfleck erhält man eine Schätzung des Identitätsabstandes in der Strahlenrichtung $= 9.0 \text{ Å. E.}$

Ein Drehphotogramm von dem für das Lauephotogramm angewendeten Spaltblatt ist noch nicht aufgenommen worden. Statt dessen wurde ein anderer Kristall benutzt und die Rotation erfolgte um eine der vielen parallelen Kanten, die offenbar Basis-Kanten sind (Tafel 1). Aus dem Abstand 1 Schichtlinie—1 Schichtlinie wird der Identitätsabstand in der Richtung der Rotationsachse $= 6.69$ berechnet, der Abstand 2 Schichtlinie—0 Schichtlinie ergibt 6.63, und aus der 3 Schichtlinie erhält man 6.66.

Pulver-Photogramme sind sowohl von Covellin als auch von künstlich dargestelltem CuS aufgenommen worden. Die Photogramme sind unter einander identisch, aber sie zeigen eine augenscheinliche Verschiedenheit von denjenigen des Magnetkieses. Covellin kann demnach eine Kristallstruktur von jenem Typ nicht haben. Es liegt also eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür vor, dass dieser Strukturtyp auf Fe-, Ni- und Co-Verbindungen beschränkt ist.

Pentlandit.

Drehphotogramme. Aus einer Stufe aus Beiern, enthaltend Pentlandit mit deutlicher oktaedrischer Spaltbarkeit, wurde ein kleines Bruchstück herausgesucht und in einer Drehcamera mit der Drehungsachse parallel mit einer Oktaederkante photographiert. Bei Messung des Abstandes zwischen den 1-Schichtlinien erhält man den Identitätsabstand parallel mit der Oktaederkante $b_1 = 7.42$. Wird der Abstand zwischen der 0- und 2-Schichtlinie benutzt, so erhält man $b_2 = 7.06$ und bei Anwendung des Abstandes 0—1-Schichtlinie $b_3 = 7.19$. Mittel: 7.22 Å. E.

Wie aus den erhaltenen Werten für b , wo die Übereinstimmung weniger gut ist, ersichtlich, ist die Drehungsachse nicht exakt parallel mit der Oktaederkante gewesen. Daher ist ein anderes Drehphotogramm und diesmal mit der Drehungsachse parallel mit

der Kubuskante aufgenommen worden (Tafel 1), wobei die Einstellung mit Hilfe eines Lauephotogrammes bewerkstelligt wurde.¹

Die aus dem Abstand der 1-, 2- und 3-Schichtlinie von der 0-Schichtlinie erhaltenen Werte für die Identitätsabstände a längs der Kubuskante sind = 10.08, 9.97 und 9.96 Å. E. Mittel = 10.00 Å. E.

Hieraus die Konstante = 0.0093 in der quadratischen Formel für kubische Kristalle: $\sin^2 \frac{\theta}{2} = \text{Konst.} (H^2 + K^2 + L^2)$.

Aus dem ersten Drehphotogramm wird $b = 7.22$ Å. E. und aus dem zweiten $a = 10.00$ berechnet. Zwischen diesen gilt, dass $b\sqrt{2} = a$ ist. Dies setzt voraus, dass das Gitter flächenzentriert ist, da für ein einfaches Gitter die Bedingung $a\sqrt{2} = b$ ist.

Lauephotogramme. Wie bereits erwähnt, ist das Photogramm (Tafel 2) mit der Strahlenrichtung parallel mit der Kubuskante aufgenommen. Es zeigt höchste kubische Symmetrie. Das Photogramm ist in Fig. 6 zu gnomonischer Projektion übergeführt. Es kommen keine gemischten Indices vor ausser 411, die in zweiter Ordnung spiegelt, ein weiterer Beweis dafür, dass das Gitter flächenzentriert ist. Eine Schätzung der Kubuskante erhält man aus dem Abstand des innersten Flecks zum Zentrum. Dieser beträgt 1.02 cm. Da der Abstand der Platte vom Kristall 4.85 cm ist, erhält man den kleinsten Glanzwinkel gleich $5^\circ.9$, und a wird approximativ = 8.5 berechnet, wenn $\lambda_{\min} = 0.18$ gesetzt wird.

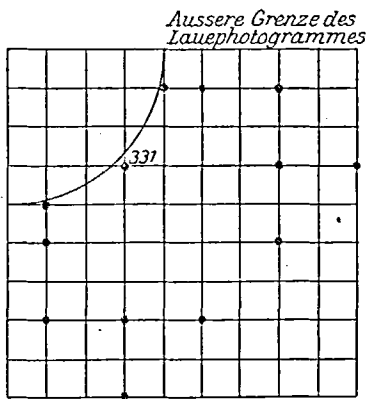


Fig. 6. Gnom. Proj. von Pentlandit auf einer Kubusfläche.

Pulverphotogramme. Anfangs sind Photogramme von Pentlandit aus Sudbury genommen worden. Später wurde teils Pentlandit aus Beiern und teils synthetisch dargestelltes Material mit wechselnden Proportionen Fe:Ni angewendet. Die einzelnen Photogramme (Tab. 18) sind so gut wie identisch. Die Formelkonstante

¹ JETTE, PHRAGMÉN, WESTGREN: Journal of the Institute of Metals. Vol. XXXI, 1, 1924, 195.

für das Photogramm von Pentlandit aus Beiern ist jedoch ungefähr 1 % höher als für die anderen Substanzen.

Aus der Konstante 0.0931 wird die Kubuskante $a = 10.01$ berechnet und aus der andern Konstante 0.00921 erhält man $a = 10.06$.

Anzahl Moleküle im Elementarkubus. Aus den beiden Ausdrücken für das Volumen des Elementarkubus ergibt sich die Anzahl der Moleküle gleich 33, wenn man das spez. Gewicht gleich 4.9 setzt. In HINTZES Handbuch ist 4.60—5.01 angegeben. Eigene Bestimmung an synthetischem Produkt 4.93.

33-zählige Lagen gibt es indessen nicht im kubischen System, wohl aber 32-zählige. Die nächst höhere Zahl ist 48 und die niedrigere 24, die nicht in Frage kommen können. Wird das spez. Gewicht für das Pentlandit aus der Annahme berechnet, dass $N = 32$ ist, so erhält man $s = 4.7$, was in nur annähernder Übereinstimmung mit den soeben zitierten Ziffern steht.

Bestimmung der Struktur. In der folgenden Erörterung der Strukturen werden alle S-Atome gleichwertig angenommen. Für die Ni- und Fe-Atome wird zuerst die Annahme gemacht, dass sie alle gleichwertig sind, dann dass sie zwei ungleichwertige Lagen einnehmen. Im letzteren Falle wird vorausgesetzt, dass Ni- und Fe-Atome in weitem Masse einander substituieren können.

Da das Lauephotogramm vierzählige Symmetrie zeigt, muss man alle den hemiedrischen Lauephotogrammen entsprechenden Raumgruppen ausschliessen. Aus den beiden Drehphotogrammen kann sicher herausgelesen werden, dass das Gitter flächenzentriert sein muss. In Übereinstimmung hiermit fallen Reflexe von allen Flächen mit gemischten Indices weg.

Die flächenzentrierten kubischen Raumgruppen, welche holodrischen Lauephotogrammen entsprechen, sind folgende: T_d^2 T_d^4 O^3 O^4 O_h^5 O_h^6 O_h^7 und O_h^8 .

Von diesen werden T_d^5 , O_h^6 und O_h^8 ausgeschlossen, für welche Reflexe von Flächen ($h k l$), wo $h k$ und l ungerade sind und $h = k$ ist,¹ fehlen sollen. Auf den Filmen kommen nämlich 113, 331, 333, 115, 335, 117 u. s. w. vor.

Schliesslich gestattet T_d^2 keine 32-zähligen Lagen, und demnach verbleiben nur die Raumgruppen O^3 , O^4 , O_h^5 und O_h^7 .

¹ R. W. G. WYCKOFF: Am. Journal of Science IV 1922. 184.

Tab. 18. Pulverphotogramm von Pentlandit.

Indices	Pentlandit aus Beiern		P. aus Sudbury		Synthetischer P. zu gleichen Teilen Fe und Ni		Synth. P. mit doppelter Menge Ni	
	Schwärzung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	Schwärzung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	Schwärzung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	Schwärzung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$
		gem. ber. ¹		gem.		gem.		gem.
111	schw	0.027	0.0270					
220	schw —	0.073	0.0745					
β 311	schw +	0.083	0.0844	schw	0.080	schw —	0.080	schw
β 222	schw —	0.091	0.0920					0.081
311	st	0.101	0.102	st	0.100	st	0.099	st
222	m	0.112	0.112	schw	0.108	schw +	0.109	m
400	schw	0.148	0.149	schw —	0.144	schw —	0.144	schw
331	m	0.177	0.177	schw	0.171	schw	0.171	schw
β 511	schw	0.205	0.207	schw	0.204	schw —	0.206	schw
β 333								
422	schw	0.220	0.223	schw —	0.220			schw
β 440			0.245	m	0.239			0.222
511	st	0.248	0.251	m	0.245	st, breit	0.245	st
333								
β 600	schw	0.271	0.276					schw
β 442								
440	st +	0.298	0.298	st +	0.291	st +	0.295	st +
531	m	0.331	0.326	schw —	0.321	schw —	0.318	m, breit
600								
620	schw +	0.371	0.372	schw —	0.369			
533	m	0.402	0.400	schw	0.395	schw, breit	0.399	m, breit
622	m	0.409	0.409	schw	0.403			
β 731	m —	0.452	0.454	schw	0.445	schw —	0.445	
β 553								
711	m —	0.476	0.474	schw —	0.468			
551								
640	schw	0.491	0.484	schw —	0.486			
β 800								
β 733	schw —	0.516	0.514	schw —	0.514			
731	st	0.552	0.549	m	0.543	m	0.542	m +
553								
800	st	0.597	0.596	m	0.592	m	0.589	m +
733	m	0.625	0.624	schw	0.616	schw —	0.619	schw
751, 555 . .	st	0.697	0.698	m	0.693	schw +	0.690	m
β 931								
662	m —	0.706	0.707					
β 844	m	0.735	0.734	schw	0.725	schw	0.726	m
911	m	0.774	0.773	schw —	0.76	schw —	0.760	schw
753								
664	schw	0.821	0.819					
931	st	0.848	0.847	m	0.843	schw +	0.835	m
844	st +	0.894	0.894	st	0.885	st	0.882	st
771, 933, 755	m	0.920	0.921	m	0.920	schw —	0.91	0.884

¹ Formelkonstanten: $Fe_{K\alpha}$ 0.00931, $Fe_{K\beta}$ 0.00767.

0^4 und 0_h^7 Für die Raumgruppen 0^4 und 0_h^7 gibt es zwei verschiedene 16-zählige Lagen und ausserdem 32-zählige mit einem Freiheitsgrad.

Struktur I: 16b, 16c und 32b.¹

Dies stimmt recht gut, wenn p nahezu $= \frac{1}{4}$ ist. Dieser p -Wert ist indessen unmöglich, denn dann würden 4 S-Atome sich beinahe auf einen Punkt zusammendrängen. Sieht man ein Modell an, so findet man, dass p , mit Rücksicht auf den Atomrauminhalt, ungefähr $\frac{3}{8}$ sein muss. Aber in solchem Fall erhält der Strukturfaktor für 400 einen grossen Wert, während dagegen die Linie auf dem Film schwach ist.

So verbleibt die Möglichkeit, p einen Wert zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{8}$, beispielsweise gerade dazwischen, also $p = \frac{5}{16}$, zu geben. Auch hier scheint die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten weniger gut zu werden. Ausserdem ist diese Struktur wegen ungleichmässiger Atomverteilung unwahrscheinlich.

Struktur II: 32b mit zwei verschiedenen Werten für den Parameter. Als wahrscheinlichste sind $\frac{1}{16}$ und $\frac{5}{16}$ gewählt. Die Atomordnung, die innerhalb gewisser Gebiete sehr eng ist, wird in anderen besonders spatiös. Daher ist die Struktur II in hohem Grade unwahrscheinlich und dürfte bei der Diskussion ausser Betracht gelassen werden. Ausserdem ist diese und folgende Struktur mit gleichwertigen Fe- und Ni-Atomen weniger wahrscheinlich, da beim Schmelzen der einfachen Verbindungen Pentlandit nicht entsteht.

Struktur III: 32 a mit den Parametern $\frac{1}{16}$ und $\frac{3}{16}$, als den wahrscheinlichsten.

Diese Struktur erklärt das Nichtvorhandensein folgender Reflexe, für welche der Strukturfaktor 0 wird, nämlich: 200, 420, 442, 444, 640, 642, 820, 644, 840 und 842. Dagegen erhalten die Struktur faktoren für die Reflexe 822 und 660, die auf den Filmen fehlen, einen grossen Wert. Die Reflexe von den Flächen 440 und 844 sind st+, aber die Struktur faktoren für dieselben werden 0. Struktur III muss also verworfen werden.

0^3 und 0_h^5 Innerhalb der Raumgruppen 0^3 und 0_h^5 gibt es teils 8-zählige, teils 24-zählige Lagen zweier Arten und endlich 32-zählige Lagen mit 1 Freiheitsgrad.

¹ R. W. G. Wyckoff: The analytical expression of the theory of space groups.

Struktur IV:

Fe:	8-zählige Lagen
Ni:	24-zählige Lagen
S:	32-zählige Lagen

Damit der Abstand zwischen S und allen den 4 benachbarten Ni-bezw. Fe-Atomen derselbe werde, muss $p = 1/3$ sein, was im folgenden zuerst angenommen wird.

Der Strukturvorschlag IV hat einige grosse Differenzen zur Folge. Auf den Photogrammen fehlen die Reflexe 200, 420, 442, 640, 820, 644, 842, aber nach IV würde der Strukturfaktor gross werden. Dieser Vorschlag muss also verworfen werden.

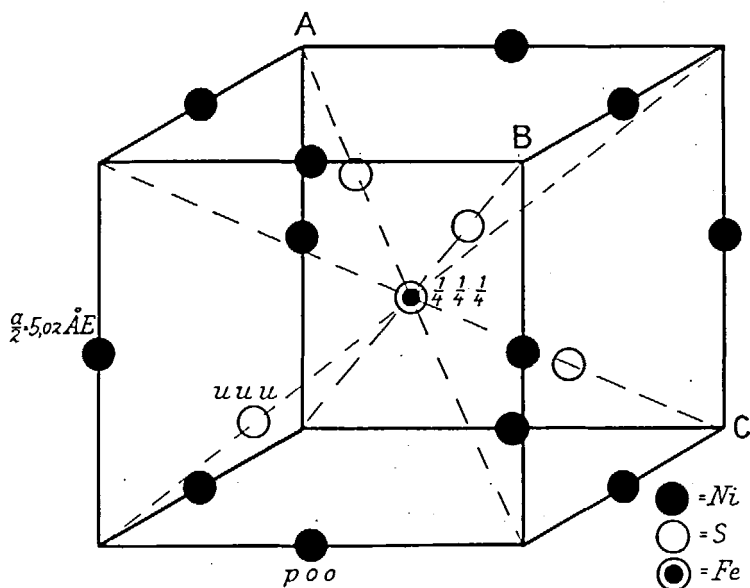


Fig. 7. Struktur des Pentlandits. Ein Viertel des Elementarkubus.

Versucht man es mit anderen Werten für p , die kleiner als $1/8$ sind, wodurch der Abstand Ni—S und Fe—S mehr in Übereinstimmung mit früher erhaltenen Resultaten kommt, werden einige der Strukturaktoren bessere Werte erhalten, aber andere schlechtere, und auch diese Möglichkeiten müssen verworfen werden.

Der Abstand Ni—Fe wird, für alle p-Werten gleich $\frac{a}{4}$, d.h. 2.50 und Ni—Ni = $3.55 = \frac{a}{4} \sqrt{2}$. Der Abstand S—S = $2.20 = 2 \cdot 0.11 \cdot 10.0$, wenn der Parameter 0.11 ist. Unter der gleichen Voraussetzung wird Ni—S = 2.26 und Fe—S = 2.42.

Den Parameterwert grösser als $\frac{1}{8}$ zu nehmen, dürfte nicht in Frage kommen, denn das würde eine Verminderung des Abstandes Fe—S unter 2.17 Å. E. besagen.

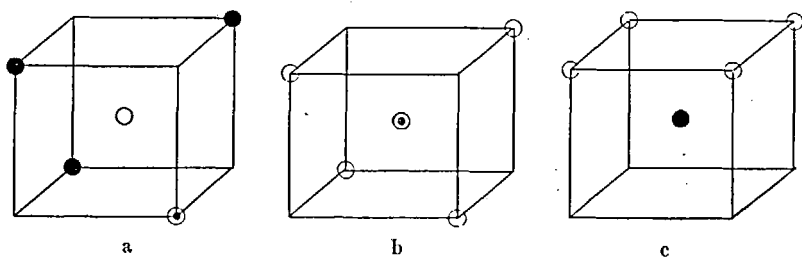


Fig. 8. Anordnung der Atome in der Pentlanditstruktur.

Struktur V: 8 e und 32 a wie zuvor aber 24 a anstatt 24 c. (Fig. 7. Der ganze Elementarkubus wird durch Spiegelung in den Ebenen AB, AC und BC erhalten.) Der Parameter in 24 a wird $=\frac{1}{4}$ und in 32 a $=\frac{1}{8}$ gewählt. Aus den beigegeführten Tab. 19 und Fig. 9 geht hervor, dass die Übereinstimmung im ganzen ziemlich gut ist. So fehlen Reflexe für alle Flächen mit gemischten Indices und die übrigen fehlenden Reflexe entsprechen Flächen mit kleinen Struktur Faktoren. Auch soll erwähnt werden, dass die mit st+ bezeichneten Linien Flächen mit grösstem Strukturfaktor entsprechen. Einige grossen Differenzen sind vorhanden. So z. B. für die Reflexe 311 und 222, deren beobachtete Schwärzungsintensitäten

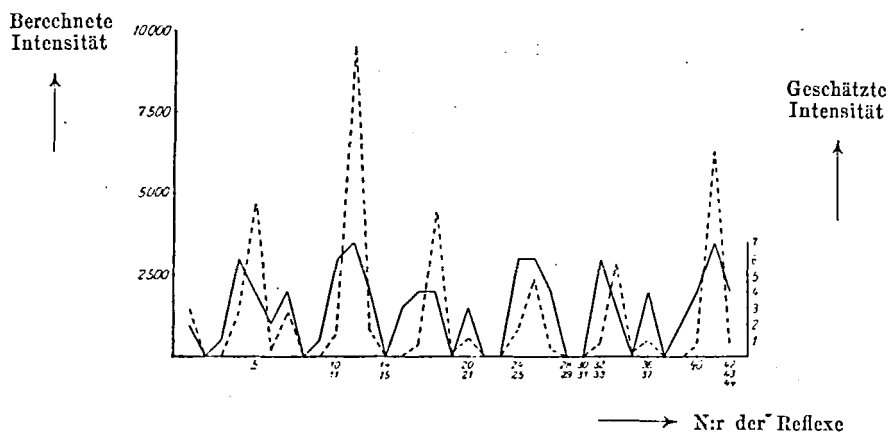


Fig. 9. Graphische Darstellung der Tab. 19.

st und m sind, während dagegen die berechneten Werte 1257 bzw. 4800 werden.

In Struktur V wird jedes S-Atom in gleichem Abstand, nämlich 2.17 Å. E., von 3 Ni-Atomen und 1 Fe-Atom umgeben. S nimmt

Tab. 19. Vergleich zwischen den für die Pentlanditstruktur berechneten und geschätzten Intensitäten.

Nr	Indices	Strukturfaktor	Intensität	
			aus $\frac{fA^2 *}{h^2 + k^2 + l^2}$ berechnet	geschätzt
1	111	128 S ²	1536	schw
2	200	64(Ni - Fe) ²	0	0
3	220		0	schw -
4	311	128 S ²	1257	st
5	222	64(Ni + 3Fe) ²	4800	m
6	400	64(Ni + 3Fe - 4S) ²	192	schw
7	331	128 S ²	1820	m
8	420	64(Ni - Fe) ²	0	0
9	422		0	schw -
10	511	128 S ²	685	st
11	333			
12	440	64(Ni + 3Fe + 4S) ²	8450	st +
13	531	128 S ²	795	m
14	600	64(Ni - Fe) ²	0	
15	442		0	0
16	620		0	schw +
17	533	128 S ²	322	m
18	622	64(3Fe + Ni) ²	4470	m
19	444	64(Ni + 3Fe - 4S) ²	85	0
20	711	128 S ²	544	m -
21	551			
22	640	64(Ni - Fe) ²	0	0
23	642			
24	731	128 S ²	798	0
25	553			
26	800	64(Ni + 3Fe + 4S) ²	2350	st
27	733	128 S ²	207	m
28	820	64(Ni - Fe) ²	0	0
29	644			
30	822		0	0
31	660			
32	751	128 S ²	432	st
33	555			
34	662	64(Ni + 3Fe) ²	2680	m -
35	840	64(Ni + 3Fe - 4S) ²	154	0
36	911	128 S ²	508	m
37	753			
38	842	64(Ni - Fe) ²	0	0
39	664		0	schw
40	931	128 S ²	305	m
41	844	64(Ni + 3Fe + 4S) ²	6290	st +
42	933	128 S ²	420	m.
43	771			
44	755			

* f = Frequenzfaktor. Fe ist gleich Ni = 4 und S = 3 gesetzt.

das Zentrum in einem kleinen Kubus mit der Kante $= \frac{1}{4}$ von der des Elementarkubus ein und mit Ni- und Fe-Atomen, die so in den Ecken placiert sind, wie Fig. 8 a zeigt. Jedes Fe-Atom ist von vier S-Atomen umgeben (Fig. 8 b) und jedes Ni-Atom ebenfalls von vier S-Atomen (Fig. 8 c).

Der Abstand Fe—Ni $= \frac{10.02 \cdot \sqrt{2}}{4} = 3.54$ und Fe—Fe bzw. Ni—Ni $= \frac{1}{2} \cdot 10.02 = 5.01$. Die Atomplacierung der Struktur V scheint a priori annehmbar. Der Umstand, dass der Abstand Ni—S bzw. Fe—S in dieser Struktur entschieden kürzer wird als in der Magnetkiesstruktur, deutet darauf, dass die gewählten Parameter nicht völlig korrekt sind. Mit etwas Anpassung derselben können wahrscheinlichere Werte für den Abstand zwischen den Atomen erhalten werden. Ob die berechneten Intensitäten durch eine solche Änderung der Parameterwerte durchschnittlich besser werden können, davon hat Verf. sich noch nicht überzeugt. Die Anomalien für die Reflexe 311 und 222 scheinen indessen zurückzubleiben.

Millerit.

Drehphotogramme. Ein kleiner Kristall von Millerit aus Wissen a. d. Sieg wurde mit der Längsrichtung des Kristalles parallel mit der Drehungsachse photographiert. Das erhaltene Photogramm enthält nur 0-Schicht und 1-Schicht. Der Abstand zwischen denselben beträgt 2.45 cm. Hieraus erhält man $c = 3.14$ und die eine Konstante in der quadratischen Formel $\frac{L^2}{4c^2} = 0.0943$. Aus

dem $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ der 0-Schicht erhält man mit Leichtigkeit die andere

Konstante in der quadratischen Formel (Tab. 20) $\frac{\lambda^2}{3a^2} = 0.0133$.

Hieraus ergibt sich $a = 9.66$. Das Achsenverhältnis wird 0.326, welcher Wert nahe dem von MILLER¹ morphologisch bestimmten 0.32955 liegt, und noch näher dem von PALACHE und WOOD² erhaltenen 0.3274.

Lauephotogramme. Nach mehreren Versuchen mit negativem Resultat ist es mir gelungen, mit Anwendung eines äusserst kleinen haarfeinen Kristalles von Wissen a. d. Sieg ein einheitliches und

¹ Phil. Mag. 1835 6, 105.

² Z. Kryst. XLI 1906, 1.

Tab. 20. Drehphotogramm von Millerit, Drehachse || der Längsrichtung der Kristallnadeln.

	Indices Bravais, dritter Index fort- gelassen	Schwär- zung	gem.	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$
				ber.
0-Schicht	β 110	schw	0.031	$3 \cdot \frac{0.040}{3} \quad K_1 = \frac{0.040}{3}$
	110	m	0.039	
	β 300	schw	0.087	$9 \cdot \frac{0.040}{3} = 0.120$
	300	st	0.119	
	220	m	0.159	$12 \cdot \frac{0.040}{3} = 0.160$
	β 410	m	0.232	
	410	st	0.282	$21 \cdot \frac{0.040}{3} = 0.280$
	β 330	m	0.299	
	330	st	0.362	$27 \cdot \frac{0.040}{3} = 0.360$
	β 600	schw	0.398	
	β 520	schw	0.432	$36 \cdot \frac{0.040}{3} = 0.480$
	600	m	0.485	
	520	m	0.527	$39 \cdot \frac{0.040}{3} = 0.520$
	β 710	schw	0.635	
	440	st	0.650	$48 \cdot \frac{0.040}{3} = 0.640$
	β 630	schw	0.704	
	710	st	0.772	$57 \cdot \frac{0.040}{3} = 0.760$
	630	st	0.856	
	β 550	m—	0.903	$63 \cdot \frac{0.040}{3} = 0.840$
	β 900	m—	0.942	
1-Schicht	101	m—	0.107	$\frac{0.040}{3} + 0.094 = 0.107 \quad K_2 = 0.094$
	20 $\bar{1}$	m	0.147	$4 \cdot \frac{0.040}{3} + 0.094 = 0.147$
	211	m	0.185	$7 \cdot \frac{0.040}{3} + 0.094 = 0.187$
	31 $\bar{1}$	st	0.271	$13 \cdot \frac{0.040}{3} + 0.094 = 0.266$
	401	m	0.315	$16 \cdot \frac{0.040}{3} + 0.094 = 0.307$
	321	m	0.357	$19 \cdot \frac{0.040}{3} + 0.094 = 0.347$
	50 $\bar{1}$	schw	0.438	$25 \cdot \frac{0.040}{3} + 0.094 = 0.424$
	511	schw	0.516	$31 \cdot \frac{0.040}{3} + 0.094 = 0.507$
	431	m	0.591	$37 \cdot \frac{0.040}{3} + 0.094 = 0.587$
	61 $\bar{1}$	m +	0.678	$43 \cdot \frac{0.040}{3} + 0.094 = 0.665$
	701, 53 $\bar{1}$	st	0.761	$49 \cdot \frac{0.040}{3} + 0.094 = 0.747$
	621	m	0.800	$52 \cdot \frac{0.040}{3} + 0.094 = 0.788$

deutliches, wenn auch schwaches Lauephotogramm (Fig. 10) zu erhalten. Die Strahlenrichtung war parallel mit der c -Achse und der Abstand Platte—Kristall = 32.6 mm. Das Photogramm zeigt trigonale Symmetrie. Aus der gnom. Projektion des Lauephotogrammes ergibt sich das hexagonale Achsenverhältnis gleich 0.33.

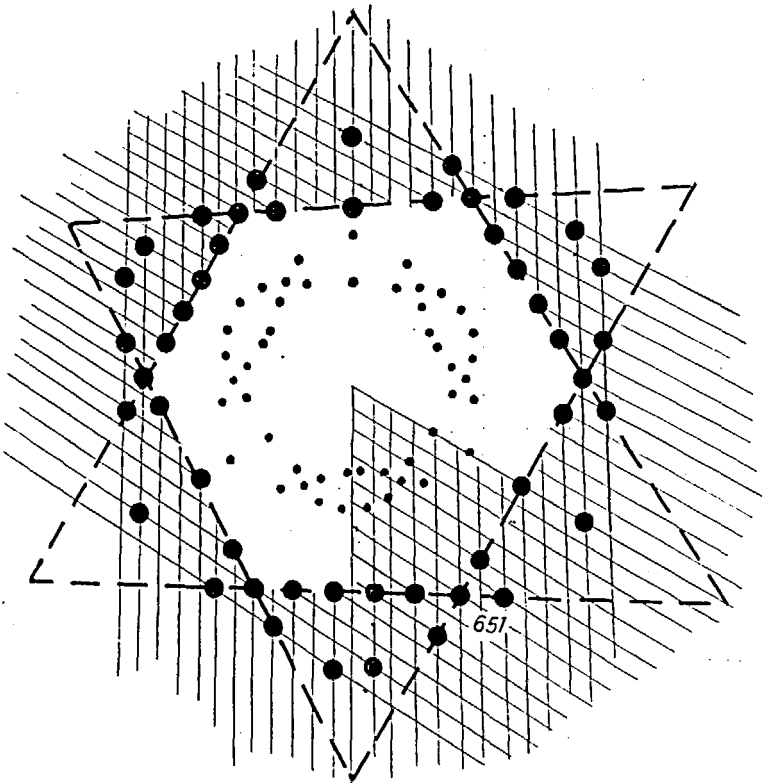


Fig. 10. Lauephotogramm senkrecht zur Basis und gnom. Projektion des Millerits. ($r = 1$ cm).

Durch Anwendung des Abstandes 11.5 mm vom Zentralfleck bis zum nächsten Reflexpunkt wird der kleinste Glanzwinkel = 9.7° . Dadurch kann ein approximativer Wert für die primitive Translation längs der c -Achse erhalten werden, nämlich 3.3 Å. E., wenn λ min gleich 0.18 gesetzt wird. Dieser Wert ist approximativ gleich dem zuvor erhaltenen 3.14.

Pulverphotogramme. Debyefilme sind von verschiedenen Kristallen von Wissen a. d. Sieg und von Müsen genommen worden, die

letzteren sind als Beyrichit etikettiert. Die Photogramme (Tafel 3 und Tab. 21) sind im grossen ganzen identisch und bestätigen, dass die aus den Drehphotogrammen abgeleiteten Formelkonstanten wenigstens approximativ richtig sind. Die aus den Pulverphotogrammen, insbesondere dem Präzisionsphotogramm (Tafel 4 und Tab. 22) erhaltenen Konstanten sind in der hexagonalen Formel

Tab. 21. Pulverphotogramm von Millerit.

Indices Miller	a) Aus Müssen, wahr- scheinlich von Blei- glanz und Linneit verunreinigt			b) Aus Wissen a. d. Sieg		In- dices Miller	Forts. von a)		Forts. von b)		
	Schwär- zung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$		Schwär- zung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$		Schwär- zung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$		Schwär- zung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$
		gem.	ber.					gem.	ber.		
β 10 $\bar{1}$	schw	0.030	0.033	schw —	0.032	122	m —	0.488	0.488	m	0.483
10 $\bar{1}$	m	0.039	0.041	schw +	0.040	121 ?	m —	0.507	0.513		
β folg.	schw	0.066				131	m + breit	0.533	0.529	schw	0.526
?	m +	0.078				310	m	0.556	0.549	m	0.549
β 100	schw +	0.086	0.088			222	} m +	0.595	0.590	} m	0.591
β 211	schw +	0.098	0.100	schw	0.097	450		0.594			
100	m +	0.106	0.107	schw	0.105	β 420		0.619			
β 11 $\bar{1}$	} st +	0.121	0.121	} st	0.118	β 441	} schw	0.628	0.623	} schw —	0.623
211		0.121	0.122			321			0.630		
?	schw —	0.132		schw —	0.130	β 532	schw +	0.638	0.637	schw —	0.632
11 $\bar{1}$	m +	0.146	0.147	m	0.145	440	schw +	0.652	0.651	m	0.645
β 210	} schw	0.159	0.155	} schw +	0.162	432	schw +	0.679	0.675	m	0.672
202		0.162				411		0.711			
?(β)	schw	0.173				β 431	schw +	0.719	0.720	m	0.715
210	m +	0.187	0.188	m	0.185	β 210	} breit		0.725		
?	m +	0.211				420			0.752		
β 221	schw	0.220	0.222	schw	0.218	522	} st +	0.760	0.756	} st +	0.751
β 321	schw	0.233	0.229	schw —	0.234	411			0.756		
?	schw	0.239				532	m	0.773	0.773	st —	0.767
β 311	schw	0.254	0.255			332	} m —	0.798	0.793	} m	0.791
221	st +	0.269	0.269	st	0.265	531			0.797		
321	m +	0.281	0.284	st —	0.281	111		0.839			
β 320	schw	0.288	0.288			541	m —	0.854	0.853	m	0.846
β 303			0.302			431	} st		0.874	} st	0.872
311	m +	0.310	0.310	st —	0.309	210		0.880	0.880		
β 110	schw	0.319	0.318				schw —	0.890		schw	0.883
320	m —	0.353	0.350	m	0.346	510	st	0.922	0.918	st	0.916
303	m +	0.364	0.366	st	0.363		schw +	0.934			
110	m	0.391	0.387	m	0.386	521			0.955		
200	} schw		0.427	} schw —	0.42	533	} st	0.959	0.959	} st	0.956
322		0.426	0.432			300		0.959	0.961		
β 431	} schw		0.436	} schw —	0.468	221	} m				
211		0.472	0.468					0.971			
331			0.472								

Formelkonstanten: $\text{FeK} \alpha \begin{cases} 0.1068 \\ 0.1730 \end{cases}$ $\text{FeK} \beta \begin{cases} 0.0886 \\ 0.1426 \end{cases}$

$$\text{Formel: } \sin^2 \frac{\theta}{2} = C_1 (H^2 + K^2 + L^2) + C_2 (HK + HL + KL)$$

$\frac{\lambda^2}{3a^2} = 0.01350$ und $\frac{\lambda^2}{4c^2} = 0.0933$. Hieraus $a = 9.60$ $c = 3.15$ und $\frac{c}{a} = 0.328$.

Die hexagonalen Indices der beobachteten Reflexe erfüllen sämtlich die Rhomboederbedingung, d. h.: $2H + K + L = 3n$ (n eine ganze Zahl). Dies lässt auf einen rhomboedrischen Primitivparallelepiped schliessen; in den Tabellen sind auch rhomboedrische Indices gewählt. Die Kante des Rhomboeders r wird 5.64 und der Polkantenwinkel $v = 116^\circ.6$. Hier ist zu bemerken, wie ungewöhnlich flach das Elementarrhomboeder ist.

Anzahl Moleküle im Elementarrhomboeder. Für das Volumen des Elem.-rhomboeders erhält man zwei Ausdrücke, woraus die Anzahl Moleküle in demselben auf 3.2 berechnet wird, wenn man das spez. Gewicht gleich 5.5 setzt. Geht man davon aus, dass die Anzahl 3 ist, so erhält man das spezifische Gewicht = 5.31; hiermit wird das von MILLER angegebene 5.26–5.30 und von HINTZE »bis 5.9 selten unter 5.3« verglichen.

Tab. 22. Präzisionsphotogramm von Millerit aus Wissen a. d. Sieg.

Indices Miller	Strahlung FeK	Schwärzung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	
			gem.	ber.
310	α_1	m	0.5522	0.5523
430, 522	α_1	st	0.5935	0.5932, 0.5928
420, 522	β	schw	0.6214	
321	α_1	schw	0.6335	0.6333
410	α_1	st —	0.6479	0.6479
„	α_2	m —	0.6510	0.6512
432	α_1	m	0.6755	0.6747
„	α_2	schw	0.6770	0.6780
411	α_1	m —	0.7145	0.7143
420, 522	α_1	st +	0.7550	0.7548, 0.7557
„	α_2	m	0.7583	0.7584, 0.7594
532	α_1	m	0.7695	0.7695
„	α_2	schw	0.7725	0.7733
552, 531	α_1	schw	0.7960	0.7953, 0.7962
„	α_2	schw —	0.7997	0.7991, 0.8001
541	α_1	schw —	0.8504	0.8505
431	α_1	st	0.8762	0.8763
„	α_2	m	0.8798	0.8805
210	α_1	schw —	0.8897	0.8883
540	α_1	st	0.9186	0.9177
„	α_2	m	0.9224	0.9222

Formelkonstanten: $K_{\alpha_1} \begin{cases} 0.1077 \\ 0.1749 \end{cases}$ $K_{\alpha_2} \begin{cases} 0.1082 \\ 0.1757 \end{cases}$

$\lambda_{K\alpha_1} = 1.9324$, $\lambda_{K\alpha_2} = 1.9366$

Strukturbestimmung. Drei Moleküle NiS sollen in einem rhomboedrischen Elementarparallelepiped placiert werden. Innerhalb des rhomboedrischen Systemes haben nur folgende Raumgruppen dreizählige Lagen, nämlich bei Voraussetzung rhomboedrischer Achsen

$$C_3^4 \text{ mnp, pmn, npm}$$

$$C_{3i}^2 = D_{3i}^5 \quad 1/2 \ 00, \ 01/20, \ 001/2; \ 1/21/20, \ 01/21/2, \ 1/201/2$$

$$C_{3v}^5 \text{ mmp, pmm, mpm}$$

$$D_3^7 \text{ Op}\bar{p}, \bar{p}0p, p\bar{p}0; \ 1/2p\bar{p}, \bar{p}1/2p, p\bar{p}1/2.$$

Die erste Raumgruppe ist als Untergruppe in allen übrigen vorhanden, daher kann eine für alle gültige Diskussion bei jener durchgeführt werden.

Wie aus den beiliegenden Photogrammen von Millerit (Tafel 3 und 4) ersichtlich, sind dieselben ausserordentlich linienreich, und Tab. 20 und 21 zeigen, dass es Linien mit so gut wie allen denkbaren Indices enthält. Doch fehlt auf den Photogrammen der Reflex 111 (Bravais 003), was bedeutet, dass approximativ gleich beugende Ebenen in einem Abstand von einander annäherungsweise $\frac{c}{6}$ längs der c-Achse gerechnet, vorhanden sein müssen.

Geht man von der allgemeinen dreizähligen Lage, vertreten durch die Koordinaten mnp, pmn, npm und rst, trs, str, aus, so findet man, dass die Atome um die c-Achse als Trigyre geordnet sind. Für die Fläche 111 erhält man den Strukturfaktor $A^2 = 9 [\text{Ni}^2 + \text{S}^2 + 2\text{NiS} \cos 2\pi(m+n+p-r-s-t)]$.

Damit A^2 klein werden soll, ist erforderlich, dass der cos-Faktor so nahe -1 wie möglich kommt. In solchem Fall muss $(m+n+p-r-s-t) \sim \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ u. s. w. sein. Eine dreizählige S-Gruppe muss demnach annäherungsweise mitten zwischen zwei dreizähligen Ni-Gruppen liegen. Hierdurch wird der Abstand zwischen einer Ni-Gruppe und der nächsten S-Gruppe, längs der c-Achse gerechnet, gleich $\frac{c}{6}$.

A^2 erhält den approximativen Wert $9(\text{Ni} - \text{S})^2$. In der vorigen NiS-Struktur fehlen Reflexe, wenn in den A^2 -Werten der Faktor $(\text{Ni} - \text{S})$ darin steckt. Man kann da behaupten, dass das auch hier der Fall sein wird.

Durch graphische Darstellung der Strukturfactoren für gewisse Reflexe, die entweder ausgeprägt stark oder schwach sind, hat Verf. versucht, die Parameterwerte zu bestimmen. Nur in Ver-

bindung mit Versuchen an Strukturmodellen hat diese Methode zu einem Resultat geführt.

Wenn man mit Wachskugeln als Atome die Struktur so dicht wie möglich aufbaut, ohne dass die oben gemachten Voraussetzungen wegfallen, erhält man als wahrscheinliche Atomgruppierung für *Ni*: *t00*, *0t0*, *00t* und für *S*: *ppq*, *qpp*, *pqp* (Fig. 11).

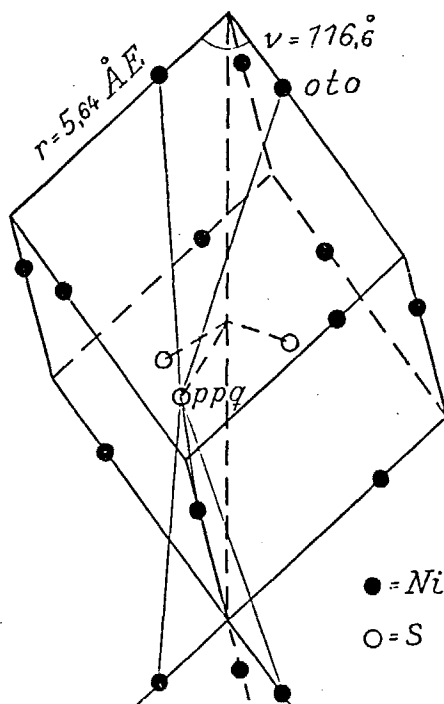


Fig. 11. Struktur des Millerits.

Hierdurch wird die Anzahl der Parameter von 6 auf 3 vermindert. Dann kann die vorstehend gegebene Bedingung für die Atomkoordinaten auf $2p + q = t + \frac{3}{2}$, vereinfacht werden, wodurch sich *p* mit bekannten Werten von *t* und *q* berechnen lässt.

Um *t* und *q* zu bestimmen ist Verf. von der Annahme ausgegangen, dass ein *Ni*-Atom benachbarte *S*-Atome in gleichem Abstand um sich gruppiert, nämlich ähnlich dem Abstand, der in dem andern Strukturtyp erhalten worden ist. Zwei Fälle sind möglich.

In fig. 12 ist der Abstand von C zum Centrum der Figur = $(1-t) \frac{a}{\sqrt{3}}$ und von B = $\frac{y \cdot a}{\sqrt{3}}$, wenn $q-p=y$ gesetzt wird. Also wird $\overline{BC}^2 = [(1-t)^2 + y^2 - y(1-t)]^2 \cdot \frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{36}$ und $\overline{AB}^2 = (t-y)^2 \cdot \frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}$. Für $BC=AB$ erhält man $y = \frac{0.93 - 2}{1 - 3} t$. Weiter hat man $t + 1.5 = 2p + q$ und $q - p = y$.

Wird nun $t = 0.53$ gewählt, so wird $q = 0.82$ und $p = 0.60$ und der Abstand $AB=BC=2.3$.

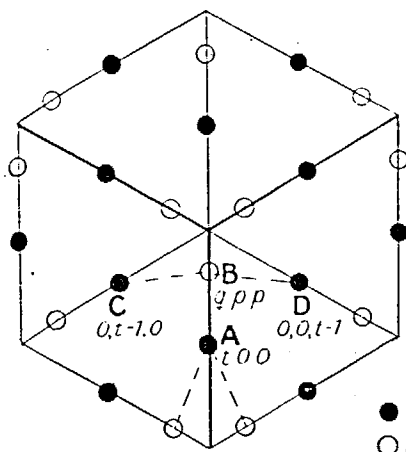


Fig. 12.

C und D $\frac{c}{6}$ über B
A $\frac{c}{2}$ sowohl über als unter B.

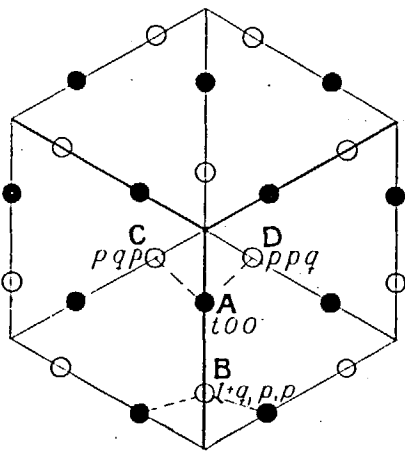


Fig. 13.

C und D $\frac{c}{2}$ sowohl über als unter A
B $\frac{c}{6}$ unter A.

Diese Parameterwerte geben indessen keine gute Übereinstimmung zwischen beob. und ber. Intensitäten. Ebenso wenig ist es gelungen, durch kleinere Verschiebungen der Parameterwerte die Übereinstimmung befriedigend zu erhalten.

2) Aus Fig. 13 erhält man:

$$(1-y-t)^2 \cdot \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{c}{6}\right)^2 = (t^2 + y^2 - ty) \cdot \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2.$$

Hieraus $y = \frac{0.93 - 2}{2 - 3} t$. Wählt man nun $t = \frac{1}{3}$, so wird $y = 0.26$.

Für die Bestimmung der Parameter p und q erhält man

$$\begin{aligned} 2p + q &= 1.83 \\ p - q &= y = 0.26 \end{aligned} \quad \left. \begin{aligned} p &= 0.70 \\ q &= 0.43. \end{aligned} \right\}$$

Der Abstand AC wird = AB = 2.3.

Die Übereinstimmung zwischen beob. und ber. Intensitäten (Fig. 14 und Tab. 23) dürfte als befriedigend anzusehen sein. Möglicherweise könnten kleinere Änderungen der Parameterwerte die Übereinstimmung noch grösser machen.

Schliesslich muss auch hier hervorgehoben werden, dass beim Glühen in H_2S -Atmosphäre eine Umlagerung der Atome stattfindet, und dass die neue Substanz dieselbe Struktur wie Magnetkies hat, wie aus Tab. 11 ersichtlich.

Von grossem Interesse wäre es natürlich den Zusammenhang

Tab. 23. Vergleich zwischen den für die Milleritstruktur berechneten und geschätzten Intensitäten.

Nr	Indices Miller	Intensität		Nr	Indices Miller	Intensität	
		ge- schätzt ¹	ber. aus $\frac{fA^2}{L_0}$			ge- schätzt	ber. aus $\frac{fA^2}{L_0}$
1	101	2 $\frac{1}{2}$	50	23	321	1 $\frac{1}{2}$	57
2	100	2	11	24	440	3 $\frac{1}{2}$	43
3	211	6 $\frac{1}{2}$	393	25	432	3 $\frac{1}{2}$	126
4	111	4 $\frac{1}{2}$	278	26	411	3 $\frac{1}{2}$	83
5	202	2 $\frac{1}{2}$	18	27	420	7	59
6	210	4 $\frac{1}{2}$	315	28	522		105
7	221	6 $\frac{1}{2}$	486	29	441		118
8	321	5	86	30	532	4 $\frac{1}{2}$	53
9	311	5	215	31	332	3 $\frac{1}{2}$	58
10	320	3 $\frac{1}{2}$	138	32	531		51
11	330	5 $\frac{1}{2}$	327	33	111	fehlt	1.4
12	110	4	176	34	541	3 $\frac{1}{2}$	82
13	200	1 $\frac{1}{2}$	14	35	431	6	195
14	322		0	36	210	1	5
15	211	1 $\frac{1}{2}$	90	37	510	5	98
16	331		17	38	521	6	9
17	422	3 $\frac{1}{2}$	118	39	533		77
18	421	2	65	40	300		125
19	431	2	18	41	221		64
20	310	2	51				
21	222	4 $\frac{1}{2}$	58				
22	430		65				

¹ Nach zwei Filmen geschätzt.

schw — ist gleich 1 gesetzt

schw

m — 3 u. s. w.

st +

² A^2 = Strukturfaktor.

f = Frequenz

$L_0 = (H^2 + K^2 + L^2) \sin^2 v + 2(HK + KL + HL) \cdot (\cos^2 v - \cos v)$ mit $v = 116.6^\circ$

zwischen der von PALACHE und WOOD¹ bei Millerit nachgewiesenen Zwillingsbildung durch Gleiten und der vorstehend abgeleiteten Struktur zu untersuchen. Zu einer solchen Untersuchung ist es indessen noch nicht gekommen.

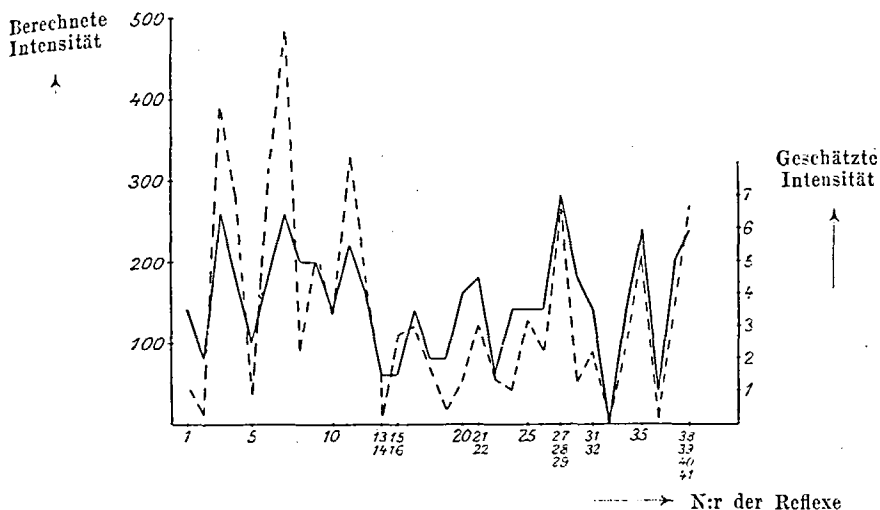


Fig. 14. Graphische Darstellung der Tab. 23.

Zusammenfassung.

1) Die Kristallstrukturen von Magnetkies (Troilit) und Breithauptit sind von demselben Typus wie die des Rotnickelkieses.

Raumgruppe D_{6h}^4 . Atomkoordinaten $\begin{Bmatrix} 000, 00\frac{1}{2} \\ \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4} \end{Bmatrix}$

2) Die künstlich dargestellten Verbindungen FeSe, NiS, NiSe, CoS und deren Mischkristalle realisieren gleichfalls denselben Strukturtyp.

3) Magnetkies ist wahrscheinlich eine feste Lösung von S in FeS, in welcher S-Atome Fe-Atome substituieren.

4) Die Achsenverhältnisse der obengenannten Verbindungen schwanken zwischen den Werten 1.3 bis 1.7.

5) Wenn ein Mischkristall (Ni, Fe)S geschmolzen wird, entsteht bei der Erstarrung Pentlandit. Und umgekehrt lässt sich Pentlandit durch Glühen in H_2S -Gas in Mischkristall verwandeln.

6) Der Elementarkubus des Pentlandits hat die Kante gleich 10.0 Å. E. und enthält 32 S-Atome und gleich viele Metall-Atome

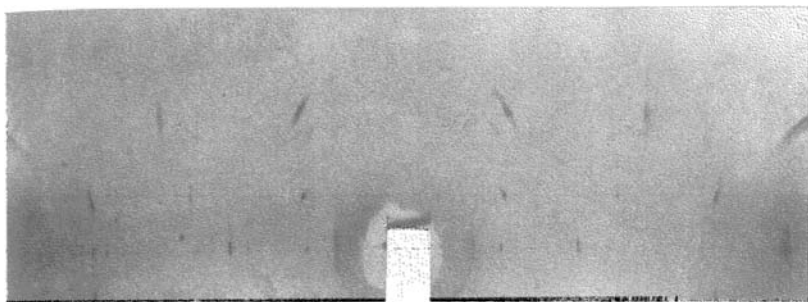
¹ op. cit.

mit Ni und Fe in wechselnder Menge. Die wahrscheinlichste Struktur gehört der Raumgruppe O_h^2 .

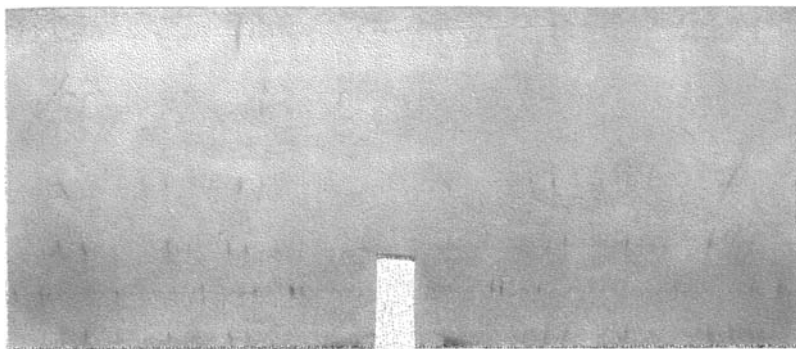
7) Die für Millerit gefundene Kristallstruktur ist vor allem durch das sehr flache Elementarrhomboeder charakterisiert. Die Kante ist 5.64 Å. E. und der Polkantenwinkel $116^\circ.6$. Drei Moleküle sind im Elementarbereich vorhanden. Die Struktur gehört der Raumgruppe C_{3v}^2 , und jedes Atom ist von 5 anderen in gleichem Abstand umgeben.

Wenn man Millerit in H_2S -Gas glüht, erhält man NiS mit der Magnetkies-Struktur.

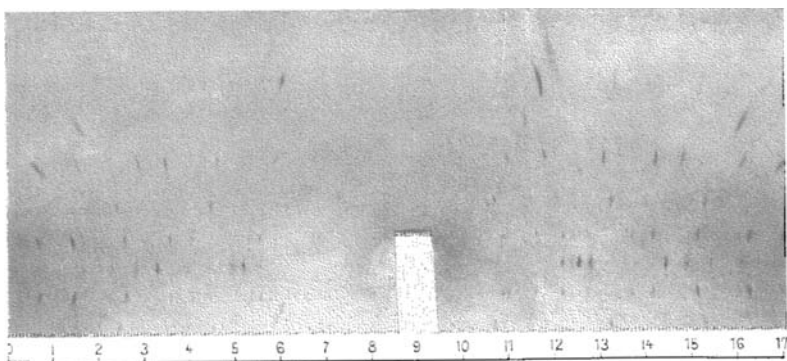
Stockholms Högskolas Mineralogiska Institut, Februari 1925.



Drehphotogramm von Magnetkies. Drehachse senkrecht zur Basis.

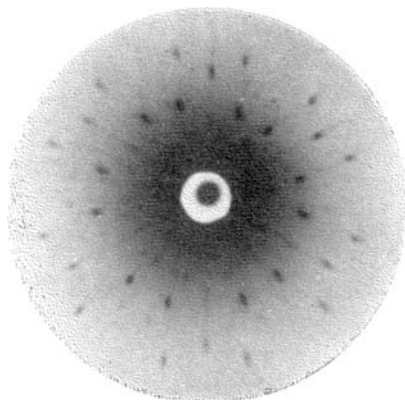


Drehphotogramm von Covellin. Drehachse eine Basiskante.

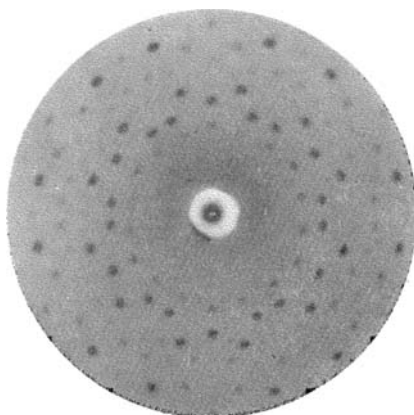


Centimeter

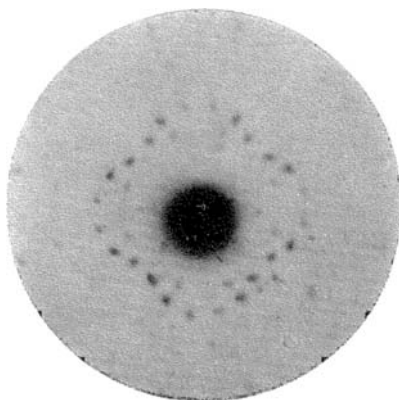
Drehphotogramm von Pentlandit. Drehachse eine Kubuskante



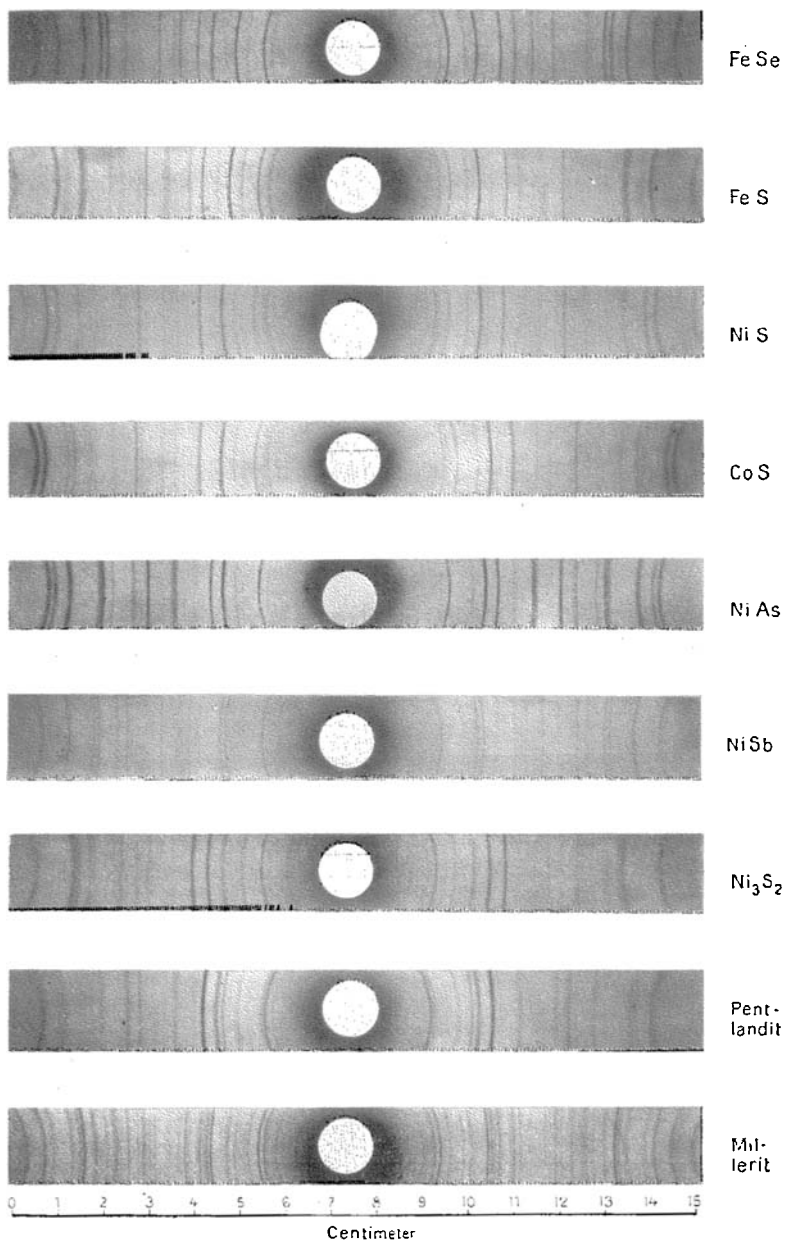
Lauephotogramm von Magnetkies senkrecht zur Basis.



Lauephotogramm von Breithauptit senkrecht zur Basis.



Lauephotogramm von Pentlandit senkrecht zu einer Kubusfläche.



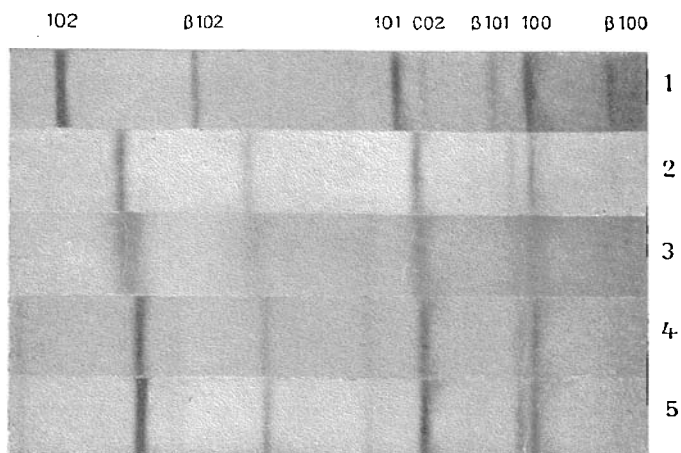
Pulverphotogramme.



Präzisionsphotogramm von Millerit.

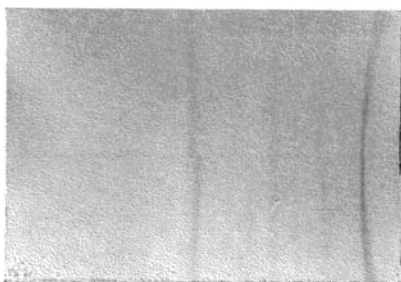


Präzisionsphotogramm von Rotnickelkies.



Präzisionsphotogramm von NiS und FeS.

1. NiS.
2. FeS mit Schwefelüberschuss.
3. Troilit, Gibeon.
4. Troilit, Augustinowka.
5. Tellurischer Troilit.



Gefälltes Sulfid	in H_2S -Gas geglüht
Pentlandit	

Präzisionsphotogramm von (Ni, Fe)S.